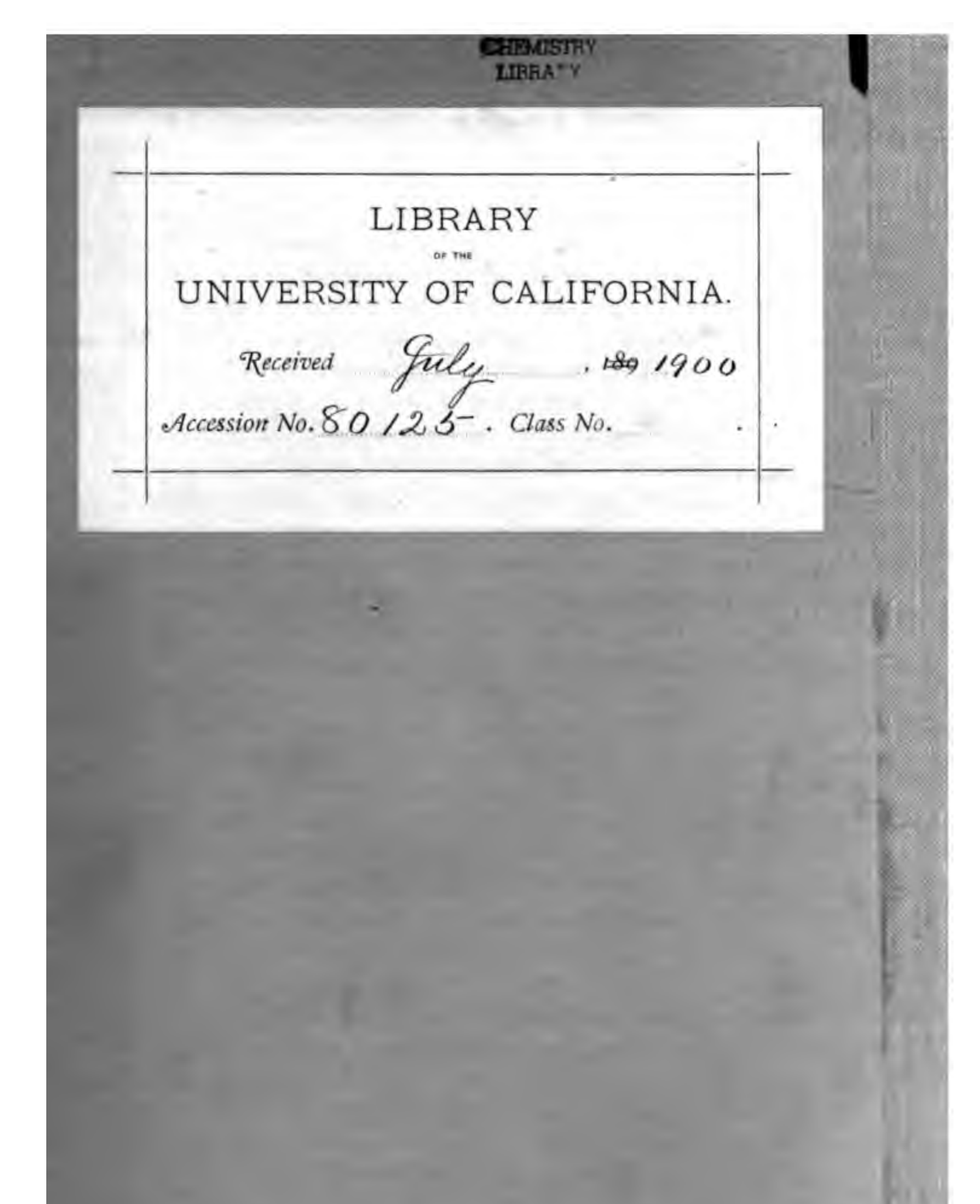
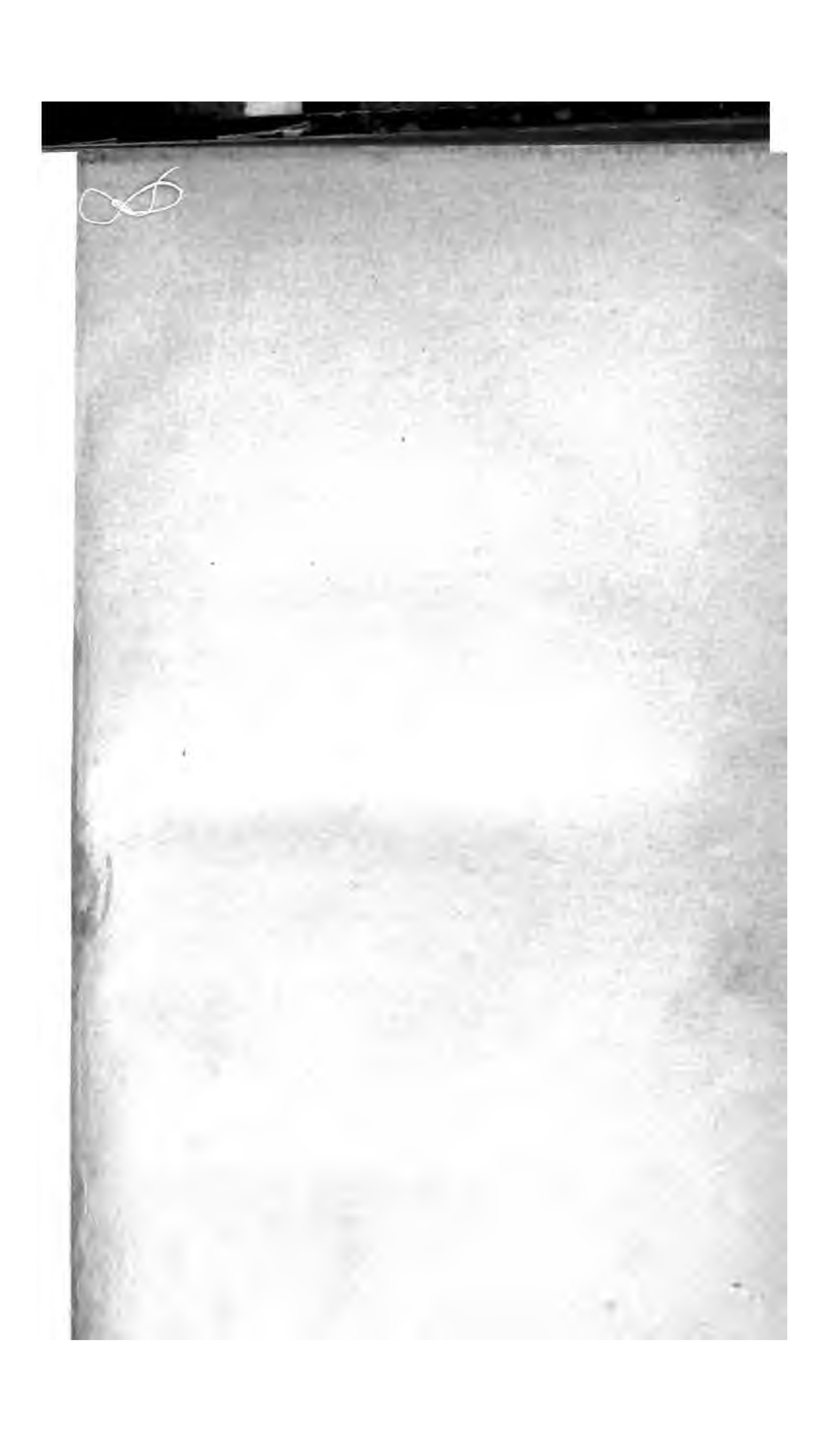
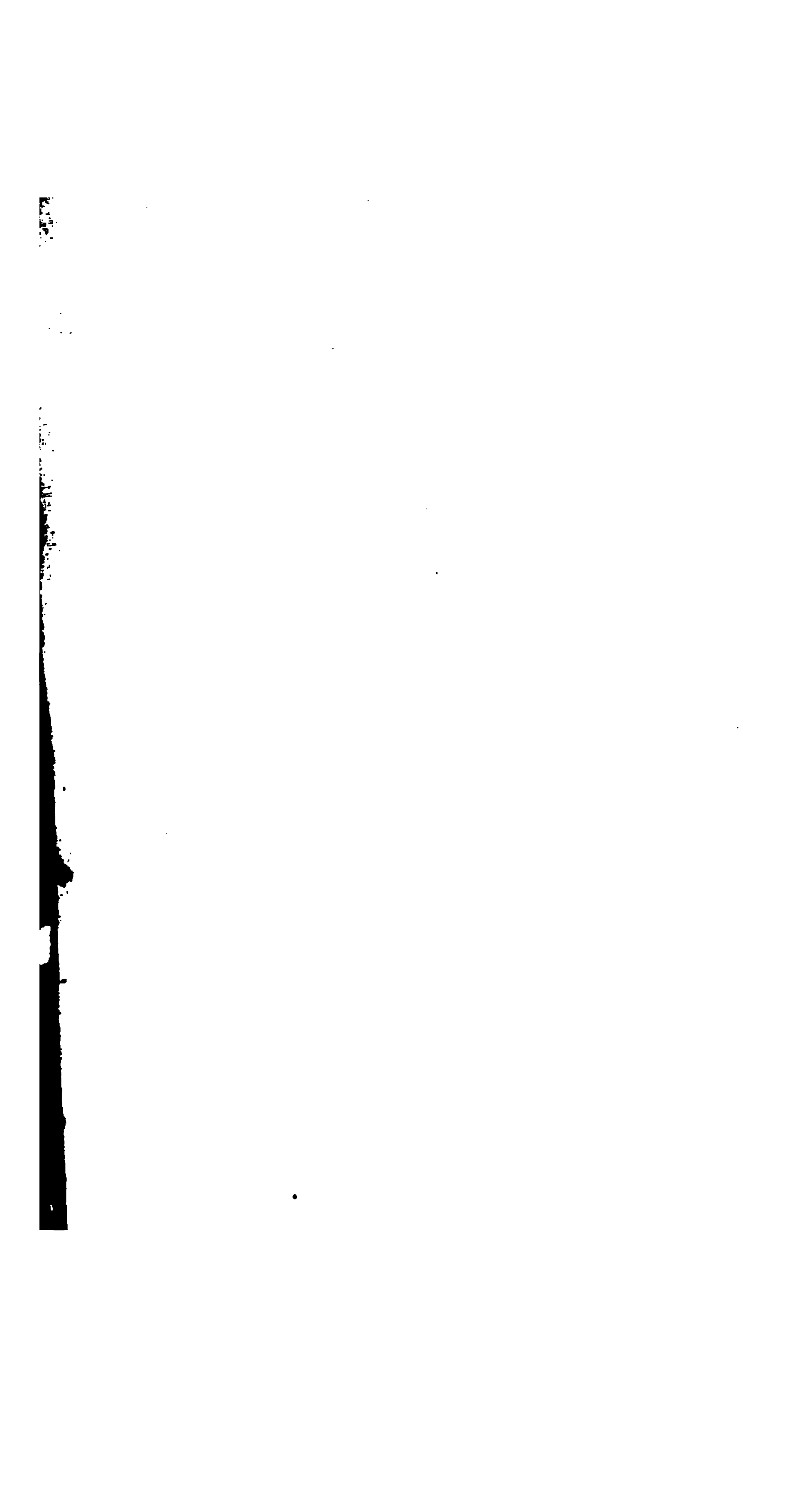



CHEMISTRY
LIBRARY
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received July, 1900
Accession No. 80125. Class No.





Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Siebzehnter Band. 17

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1898.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.



Über Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium.

Von

CHANDRABHUSHAN BHADURI und IYOTIBHUSHAN BHADURI.[1]

Im Verlaufe einer Arbeit zur Bereitung einiger normaler Sulfite und besonders während eines Versuches zur Darstellung von normalem Cupro- und Cuprisulfit hatten wir gelegentlich statt Natriumsulfit oder wässeriger schwefliger Säure, Natriumthiosulfat zu verwenden. Wird das Gemisch der Lösungen von Natriumthiosulfat und Kupfersulfat eine Zeit lang sich selbst überlassen, so scheidet sich ein schön gefärbtes Salz in mikroskopischen Nadeln aus, das sich aber nach 1—2 Tagen zersetzt, wenn es nicht ganz trocken aufbewahrt wird. Die Farbe des ausgeschiedenen Salzes scheint sich durch Änderung der Mischungsverhältnisse und der Konzentration, sowie durch Zusatz von Alkohol bedeutend zu ändern. Wir stellten uns zur Aufgabe, einige dieser Salze zu untersuchen, und es bilden die Ergebnisse unserer Untersuchungen den Inhalt dieser Abhandlung. Bevor wir zu unserer eignen Aufgabe übergehen, möchten wir eine kurze Bemerkung über die Arbeiten anderer Chemiker voranschicken. Die bis jetzt bekannten Salze finden sich in folgender Zusammenstellung aufgezeichnet:

Cupro-Natriumthiosulfat:

1) $2Cu_2S_2O_3.7Na_2S_2O_3.2H_2O$ (JOCHUM, *Chem. Centralbl.* **1885**, 642).
2) $2Cu_2S_2O_3.7Na_2S_2O_3.12H_2O$ (JOCHUM).
3) $Cu_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3.2H_2O$ (RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **56**, 321).
4) $Cu_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3.6H_2O$ (JOCHUM).
5) $3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.8H_2O$ (VORTMANN, *Monatsh. Chem.* **9**, 165).
6) $3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.5H_2O$ (LENZ, *Ann.* **40**, 99).
7) $5Cu_2S_2O_3.4Na_2S_2O_3.8H_2O$ (JOCHUM).
8) $5Cu_2S_2O_3.4Na_2S_2O_3.6H_2O$ (JOCHUM).
9) $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.H_2O$ (RUSSEL, *Chem. Ztg.* **9**, 233).

[1] Ins Deutsche übertragen von CH. L. BELLERIO.

10) $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.3H_2O$ (Vortmann).
11) $5Cu_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3.2Na_2SO_4H_2O$ (Jochum).

Cupro-Natriumthiosulfat Cuprisulfid:

1) $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3CuS.4H_2O$ (Lenz).
2) $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.2CuS$ (Kessel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1585).

Cupro-Natriumthiosulfat Natriumchlorid:

1) $3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.4NaCl.8H_2O$ (Siewert, *Zeitschr. Ges. Naturwiss.* **26**, 486).

Cuprothiosulfat Natriumdithionat:

1) $Cu_2S_2O_3.4Na_2S_2O_4.4H_2O$ (Vortmann).
2) $2Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_4.2Na_2O$ (Jochum).

[Vergl. A. M. Comey, *Dictionary of Chemical solubilities Inorganic* **1896**, 474 und Dammer's *Handbücher* **2**, 688—689.]

Kessel fand, dafs das gelbe Salz, dem Lenz und Siewert die Formel $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3CuS.4H_2O$ zuschreiben, die erwähnte Zusammensetzung besitzt, wenn dasselbe bei 10° C. bereitet wird, und dafs sich seine Zusammensetzung mit der Temperatur ändere. Er bemerkt ferner, dafs das gelbe Salz erhalten wird, wenn Kupfersulfat und Natriumthiosulfat im Verhältnis eines Moleküls des ersteren zu zwei Molekülen des zweiten gemengt werden, und dafs die Reaktion in zwei Phasen stattfinde. Durch kalte konz. Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Abscheidung einer weifsen Masse, die weder freien Schwefel noch Kupferchlorür darstellt; in trockenem Zustande ist dieselbe beständig, zersetzt sich aber bei Zutritt von Feuchtigkeit, indem Kupfersulfit ausfällt und schweflige Säure frei wird. Kessel glaubt jedoch, dafs das Natriumchlorid nur als Verunreinigung zugegen sei, da es nicht in die Zusammensetzung eintrete. — Vortmann stimmt andererseits nicht mit Kessel's Ansicht überein, da er zwei Salze beschreibt, wovon das eine von grüngelber Farbe die Formel:

$$Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.3H_2O,$$

das andere intensiv citronengelb gefärbt, die Formel:

$$3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.8H_2O$$

besitzt. Ersteres bildet mikroskopische Nadeln und entsteht, wenn gesättigte Lösungen von Kupfersulfat und Natriumthiosulfat im Verhältnis eines Moleküls zu zwei Molekülen gemengt werden. Erwärmt man jedoch vorher die einzelnen Lösungen auf ungefähr 40°, so steigt die Temperatur des Gemisches um 4—5° und es scheidet sich ebenfalls in mikroskopischen Nadeln ein Salz aus von der Zusammen-

setzung $3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.8H_2O$. Dasselbe ist unbeständig und zerfällt nach folgender Gleichung:

$$3Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.8H_2O = 3Cu_2S + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2SO_2 + 7H_2O.$$

Das Salz, das wir beschreiben wollen, stimmt in einigen Punkten mit dem Lenz- und Siewert'schen, in anderen mit denjenigen von Vortmann überein. Es erschien uns merkwürdig, dafs in einem so intensiv gelbgefärbten Körper, Kupfersulfit vorhanden sein sollte. Wir führten deshalb die Analyse nochmals aus und fanden zunächst, dafs das gelbe Salz durchweg bei Temperaturen zwischen 20 und 34° erhalten wird, vorausgesetzt, dafs die grüne Farbe des Gemisches durch einen Überschufs an Natriumthiosulfat nicht geschwächt werde. Dasselbe Salz wird sogar aus mäfsig verdünnten Lösungen erhalten. In einem oder zwei Fällen war der Überschufs an Natriumthiosulfat so grofs, dafs die nach der Krystallisation hinterbliebene Mutterlauge gelb gefärbt war. Einige Male liefsen wir den ausgeschiedenen Niederschlag über Nacht stehen, ohne ihn von der Mutterlauge zu trennen. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dafs aus konz. Lösungen das Salz sich bald abscheidet, aus verdünnten hingegen krystallisiert es erst nach längerer Zeit, ist aber dann tiefer gefärbt und es zeigen die Krystalle deutlichere Struktur. — In Berührung mit der Mutterlauge tritt, gewöhnlich nach 1—2 Tagen, Zersetzung ein unter Bildung eines dunkeln, rötlich braunen Niederschlages, der sich leichter als das gelbe Salz in Wasser löst. Derselbe wandelt sich schliefslich in schwarzes unlösliches Kupfersulfid um, die darüberstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar und durchsichtig. In den ersten Versuchen wurde das Salz, bis zum Verschwinden der Reaktion auf Schwefelsäure, blos mit Wasser gewaschen, worin es sich in geringen Mengen zu lösen schien, sodann zwischen Filtrierpapier geprefst, gepulvert und an der Luft getrocknet. Das Salz hält sich nach einer solchen Behandlung auf die Länge nicht, schon nach Verlauf einiger Stunden beginnt die Zersetzung unter Entwickelung von SO_2 und Umschlagen der Farbe in Schwarz. Ein etwas stabileres Produkt kann erhalten werden, wenn das Salz zunächst mit Wasser gewaschen wird, bis keine H_2SO_4 mehr nachweisbar ist, an der Saugpumpe mit Alkohol gespült und an der Luft getrocknet wird; zuletzt wird es noch gepulvert und fein gesiebt.

Das auf diese Weise bereitete Salz verliert, selbst nach mehreren Wochen, unbedeutend an Gewicht, wenn es im Exsiccator

Tabelle I.

Datum der Darstellung	Versuchs-Nummer	Gewicht der angewandten Substanz	Gewicht des Cu_2S	Gewicht des Na_2SO_4	Gewicht des $BaSO_4$	Gewicht des AgBr	Gewicht des Wassers
		g	g	g	g	g	g
5. Okt. 1896	A. 1	0.4923	0.2016		1.0025		
		0.5094	0.2092		1.0422		
		0.7652	0.3118				
20. Okt. 1896	A. 2	0.7230	0.2958		1.4762		
		0.3474				2.5888	
		0.6323					0.0580
23. Okt. 1896		0.5556	0.2290	0.1448			
30. Okt. 1896	A. 3	0.5254	0.2150	0.1376			0.0493
		0.2767				2.0688	
		0.3993			0.8128		
		0.9535					0.0904
11. Nov. 1896	A. 4	0.7590	0.3112	0.1985			
		0.4060				3.0197	
		0.2941			0.5969		
		1.0320	0.4235				
10. Dez. 1896	A. 5	0.5330				3.9755	
		0.4362			0.8870		
		1.0034	0.4081				
		1.1028		0.2882			0.1120
12. Dez. 1896	A. 6	0.9262	0.3785	0.2402			0.0963
		1.2354	0.5050	0.3172			
22. Dez. 1896	A. 7	0.2095				1.5636	
		0.3587				2.6750	
		1.4000	0.5677	0.3648			
		0.8469	0.3433	0.2223			
		0.4140			0.8406		
		0.6583			1.3389		
		0.6106			1 2485		
		0.7034			1.4329		
		0.4106			0.8348		
	B. 1	0.3352	0 1409	0 0883			
		0.2100			0.4269		
		0.1738				1.3043	
	B. 2	0.4794	0.1988		0.9839		
		0.2141				1.5964	
	B. 3	1.0221	0.4158	0.2672			
		0.5626	0.2315		1.1593		
		0.1998				1.4898	
		0.7218					0.0752

Tabelle I.

	Prozente an				Atomverhältnis von					Bemerkungen
ı	Na	S	O	H_2O	Cu	Na	S	O	H_2O	
68		27.98								
77		28.12			0.517		0.876			
76										
67		28.00								Prächtig gelb gefärbt.
			31.73		0.516	0.375	0.875	1.983	0.511	
				9.2						
71	8.68									Schwache Zersetzung u. schwacher Geruch SO_2.
65	8.48			9.38						Wasser bei 240° bestimmt.
			31.84							
		27.99			0.516	0.369	0.879	1.99	0.523	
				9.46						
72	8.47									Schwach entfärbt.
			31.67							
		27.9			0.517	0.369	0.872	1.98		
75										
			31.74							
		27.95								
45					0.512	0.368	0.873	1.98	0.564	
	8.46			10.16	0.515	0.363			0.577	
61	8.4			10.4						
62	8.32									
			31.78							Über Nacht mit der Mutterlauge zusammen stehen gelassen; zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen; stabilstes Salz.
			31.75							
36	8.43									
26	8.49									
		27.84			0.510	0.368	0.872	1.985		
		27.89								
		28.03								
		27.98								
		27.88								
54	8.5									Erhalten durch Mischen v. 100 ccm Cu-acetat mit 30 ccm Thiosulfat. Nach 20 Std. filtriert.
		27.94			0.53	0.37	0.873	2.0		
			31.96							
09		28.27								
			31.73		0.523		0.883	1.983		
46	8.47									Nach 24stündigem Stehen gesammelt.
12		28.25			0.51	0.368	0.883	1.98	0.579	
			31.7							
				10.42						

über Chlorcalcium aufbewahrt wird. Zu nachstehender Bestimmung wurden 7 g Substanz verwendet:

22. Dezember 1896:	Platinschale + Salz	= 31.2436 g.
23. Dezember 1896:	„ „	= 31.2425 g.
9. Januar 1897:	„ „	= 31.2412 g.
16. Januar 1897:	„ „	= 31.2412 g.

Der geringe Verlust, den die 7 g Substanz während drei Wochen erlitten haben, kann wohl geringen Mengen noch vorhandenen Alkohols zugeschrieben werden. Es soll hier noch erwähnt werden, dafs, je dichter der Niederschlag und je tiefer dessen Färbung, er um so weniger der Zersetzung ausgesetzt ist. Die Feuchtigkeit ist vielleicht der wichtigste Faktor, der die Zersetzung herbeiführt.

Ein Teil obiger Probe wurde versuchsweise in einer gewöhnlichen Glasröhre eingeschlossen und schon nach Verlauf einiger Tage konnte eine Veränderung konstatiert werden, während ein anderer Teil, über Chlorcalcium aufbewahrt, sich ungefähr einen Monat lang unverändert hielt. Es ist ebenfalls wichtig, zu erwähnen, dafs das Salz in Berührung mit Alkohol nicht haltbar ist, eine Thatsache, die mittels Bestimmungen des spezifischen Gewichtes festgestellt wurde. Beim Waschen des feuchten Salzes scheint daher dem Alkohol eine doppelte Wirkung zuzukommen. Vermöge seiner grofsen Affinität zu Wasser werden zunächst die letzten Spuren Feuchtigkeit aus dem Salz entfernt, wegen seiner Flüchtigkeit verschwinden sodann die zurückbleibenden Anteile Alkohol, sobald das Salz der Luft ausgesetzt wird. Nachstehende Tabelle enthält das Ergebnis einer Reihe von Analysen des durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupfersulfat oder Acetat erhaltenen gelben Salzes bei Temperaturen zwischen 20 und 35° C.

(Tabelle I siehe S. 4 und 5.)

Aus der prozentualen Zusammensetzung erhält man folgendes Atomverhältnis:

$$Cu : Na : S : O = 0.514 : 0.369 : 0.874 : 1.984.$$
$$= 1.4 : 1 : 2.4 : 5.2.$$
$$= 7 : 5 : 12 : 27.5.$$

Die Zusammensetzung, die sich aus der Analyse verschiedener Proben ergiebt, stimmt derart, dafs kein Grund vorhanden ist, das Vorhandensein einer Mischung anzunehmen. Man kann im Gegenteil behaupten, dafs die Verbindung eine bestimmte Zusammensetzung besitzt. Wie wir fanden, kommt eine solche auch den verschiedenen

während verschiedener Zeiträume entnommenen Proben des Salzes zu, das aus derselben Mischung entstammt. (Siehe Beispiel B_1 und B_2.)

Setzt man zur Mischung der Lösungen von Kupfersulfat und Natriumthiosulfat Natronlauge zu, so fällt ein blauer Niederschlag, der die Anwesenheit von zweiwertigem Kupfer anzeigt. Erfolgt jedoch der Zusatz der Natronlauge, nachdem die Bildung des gelben Salzes begonnen hat, so fällt das gelblich-rote Kupferhydrat aus. Denselben Niederschlag erhält man, wenn die Natronlauge zur wässerigen Suspension des gelben Salzes zugesetzt wird, indem Zersetzung desselben eintritt. Dies deutet darauf hin, dafs die erste Phase der Reaktion in der Reduktion der Cupri- zu Cuproverbindung besteht, erst in der zweiten Phase erfolgt die Abscheidung des gelben Salzes. Dieselbe findet weder plötzlich noch rasch statt, da zur vollständigen Abscheidung manchmal 1—2 Tage erforderlich sind. Es scheint nicht ausgeschlossen, dafs ein Teil des in Lösung befindlichen Kupfers oxydiert wird unter Rückbildung von Kupfersulfat und Wiederauftreten der blauen Lösung. Das derart entstandene Salz wurde einer sorgfältigen qualitativen Untersuchung unterzogen und auf alle möglichen Schwefelverbindungen geprüft, wie auf freie und gebundene Schwefelsäure, auf Sulfide, Sulfite und Thionate. Keines dieser Salze war jedoch zugegen, selbst nicht als Verunreinigung. Es traten aber alle Reaktionen auf Thioschwefelsäure ein; daraus schlossen wir, dafs ein Doppelthiosulfat von Kupfer und Natrium vorliege und bestätigten diese Annahme durch eine quantitative Bestimmung der Säure. Es wurde einerseits direkt mit Jod titriert, nachdem das Salz mit HCl angesäuert worden war; auf indirektem Wege andererseits wurde das Salz mit Natronlauge zersetzt, der Niederschlag filtriert, die Lösung angesäuert und mit Jod titriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

A. Direkte Titration.

Beispiel Nr. 7.

Angewendet in g	Verwendet Thiosulfat in ccm	Berechnet Thiosulfat pro 1 g Substanz	Mittel	Thioschwefelsäure
0.2909	10.6	36.6 ccm		
0.1880	6.9	36.7 „	36.63	50.00 %
0.3467	12.7	36.6 „		

B. Indirekte Titration.

Beispiel Nr. 7.

Angewendet in g	Verwendet Thiosulfat in ccm	Berechnet Thiosulfat pro 1 g Substanz	Mittel	Thio-schwefelsäure
1.0637	38.25	36.0 ccm	36.2	49.3 %
1.5558	53.5	36.3 „		
0.6190	22.0	36.3 „		
1.9320	67.9	35.1 „ [1]		

Wie ersichtlich, sind die Resultate nach Methode A etwas höher als die nach B. Berechnet man den Gesamtschwefel 27.95 % auf Thioschwefelsäure, so ergeben sich 49.8 % der letzteren, sodaſs der Unterschied zwischen der berechneten und der nach A gefundenen Menge sehr gering ist. Sämtliches Kupfer ist daher als Cuproverbindung zugegen, da sonst die zur direkten Titration verbrauchte Menge Jod geringer sein würde, gemäſs der aus dem Jodkalium durch das Cuprisalz freigewordene Menge Jod. Der geringe Unterschied zwischen den Resultaten von A und B wird weiter unten erklärt werden.

Was die Bestimmung des Wassers betrifft, soll hier noch ein wichtiger Punkt berührt werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, erhalten wir 0.46 % Wasser, wenn die Substanz im Kohlensäurestrom auf 250° erhitzt und die entwickelte SO_2 durch Bleisuperoxyd absorbiert wird. Erhitzt man die Substanz etwas stärker, und bewirkt man die Absorption der SO_2 durch rotglühendes Bleichromat, so beträgt die Menge Wasser 10.5 %. Wir beobachteten ferner, daſs der gröſste Teil des vorhandenen Wassers frei wurde, bevor eine bemerkbare SO_2-Entwickelung wahrgenommen werden konnte. Bei der Zersetzung des Salzes wird eine kleine Menge H_2SO_4 frei, welche mit dem Natriumsulfat ein anderes Zersetzungsprodukt bildet, vielleicht Natriumbisulfat, was dann den Mehrgehalt an Wasser in Prozenten erklären würde.

Wir werden das Thema, in Verbindung mit der Zersetzung des Salzes, später wieder aufnehmen.

---

[1] In diesem Falle fiel das Resultat zu niedrig aus, da sich das Salz etwas zersetzte und entfärbte:

1 ccm Jodlösung = 0.01516 g, Jod = 0.01365 g $H_2S_2O_3$.

Man kann daher annehmen, dafs der Körper ein Doppelthiosulfat von Kupfer und Natrium ist, und dafs ihm folgende Formel zukommt:

$$7Cu_2S_2O_3.5Na_2S_2O_3.16H_2O.$$

Die prozentische Zusammensetzung ist:

Kupfer = 32.24 % Schwefel = 27.95 %
Natrium = 8.37 „ Sauerstoff = 32.05 „ (zur vollständ. Oxydation)
Wasser = 10.48 %

Zur vollständigen Oxydation des Salzes zu Kupfersulfat und Natriumsulfat wären eigentlich 32.04 % Sauerstoff erforderlich. Es scheint ein kleiner Unterschied zwischen den berechneten und den als Mittel mehrerer Analysen erhaltenen Prozenten vorzuliegen. Dieser Unterschied verschwindet jedoch, wenn man das Resultat der Analyse des letzten Präparates, des in der Wärme stabilsten, betrachtet.

Nach V. Hauer erhält man ein saures Kupferthiosulfat $Cu_2H_2(S_2O_3)_3$ in mikroskopischen gelben Prismen, wenn man zu einer konz. Lösung von Natriumthiosulfat eine konz. Lösung von Kupfersulfat zufügt, bis die Farbe tief gelb geworden ist und darauf schwach erhitzt. Zu wiederholten Malen haben wir versucht, dieses Salz zu bereiten, aber ebenso oft schlugen unsere Versuche fehl. Die erhaltenen Krystalle enthielten stets Natriumthiosulfat; beim Erhitzen der Lösung auf 35—40° schlug die Farbe der Lösung von gelb in rötlichbraun um, und es schied sich schliefslich ein dunkelbrauner, in Wasser leicht löslicher Niederschlag ab. Wendet man vollkommen gesättigte Lösungen von Kupfersulfat und Natriumthiosulfat an, die vorher auf 50—60° erwärmt wurden, so scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Besondere Sorgfalt mufs beim Waschen des Salzes verwendet werden, da in diesem Falle verhältnismäfsig viel Natriumsulfat gebildet wird, welches entfernt werden mufs. Das frisch gefällte Salz ist seinerseits ziemlich leicht in Wasser löslich, sollte daher so vollständig wie nur möglich abgesaugt, ein bis zwei Mal mit Wasser, dann mit wässerigem Alkohol gewaschen werden, und zwar derart, dafs die Stärke des Alkohols immer gesteigert wird, bis man zuletzt zu absolutem Alkohol gelangt. Verschiedene Proben wurden derart, mit geringen Modifikationen in der Arbeitsweise, bereitet, die Resultate der einzelnen Analysen finden sich in nachstehender Tabelle aufgezeichnet. Bei näherer Untersuchung wird man jedoch finden, dafs, obgleich

Tabelle II.

Datum der Darstellung	Versuchs-Nummer	Gewicht der Substanz g	Gewicht des Cu_2S g	Gewicht des Na_2SO_4 g	Gewicht des $BaSO_4$ g	Gewi de AgI g
24. März 1897	E.	0.9581	0.3738	0.2854		
		1.2344	0.4788	0.3700		
		1.2108	0.4720	0.3634		
	F. 1.	0.9429	0.3739	0.2603		
		0.5408				4.0'
		1.1134				
		0.9234	0.3666		1.8922	
	F. 2.	0.6232	0.3174		1.2840	
		0.7960		0.2233		

die einzelnen Proben in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch erscheinen, sie jedoch mehr oder weniger in der Zusammensetzung differieren, dafs ihnen deshalb verschiedene Formeln zukommen. (Tabelle II.)

Da wir die Prozente für das Natrium in Probe F als etwas zu hoch annehmen dürfen, stellt sich das Atomverhältnis folgendermafsen zusammen:

$$Cu : Na : S : O : H_2O = 4 : 3 : 7 : 16 : 6,$$

was der Formel:

$$4Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 9H_2O$$

entsprechen würde.

Die prozentuale Zusammensetzung wäre demnach:

Cu = 31.84 %	S = 28.17 %
Na = 8.68 „	O = 32.2 „

H_2O = 10.2 %

Das Atomverhältnis von Cu : Na in Probe E ist 7 : 6.

Beim Reinigen mit $Na_2S_2O_3$ wird ein Teil des Kupfers abgeschieden, und dadurch wird der Prozentgehalt an Natrium und

Tabelle II.

Gewicht des H_2O	Prozente an					Bemerkungen
g	Cu	Na	S	O	H_2O	
0.101	31.3	9.51			10.54	Temperatur bei der Darstellung 50 bis 60°. Wasser bei 150—160° bestimmt.
0.1274	30.95	9.71			10.33	Wasser bei 190—200° bestimmt.
0.1260	31.10	9.72			10.4	Wasser bei 235° bestimmt.
Mittel:	31.12	9.65			10.42	
	31.5	8.96				Temperatur bei der Darstellung 60—70°.
				32.04		
0.1216					10.92	
	31.68		28.14			
	31.66		28.3			
		9.12				
Mittel:	31.61	9.04	28.22	32.04	10.92	

Schwefel erhöht. Es ist jedoch unmöglich zu bestimmen, ob bei jeder bestimmten Temperatur eine Verbindung von bestimmter chemischer Zusammensetzung gebildet wird oder nicht.

In der Absicht, das normale Thiosulfat oder das von V. HAUER beschriebene saure Salz darzustellen, gingen wir nun, anstatt von Kupfersulfat, von Kupferacetat aus, indem wir dachten, dafs die schwächere Essigsäure das gewünschte Resultat hervorbringen würde. Da die Löslichkeit von Kupferacetat in Wasser geringer als diejenige von Kupfersulfat ist, hatten wir mit verhältnismäfsig verdünnten Lösungen zu arbeiten. Wir nahmen an, dafs die Konzentration und das relative Verhältnis eine entsprechende Änderung in der Zusammensetzung hervorbringen würden, stellten uns deshalb Lösungen von Kupferacetat und Natriumthiosulfat von bekanntem Gehalt dar.

[1 ccm $Na_2S_2O_3 = 10.835$ $\frac{N}{10}$ Thio = 0.2687 g und
1 ccm $CuSO_4 = 0.0182$ g Cu.]

KESSEL und VORTMANN behaupten, dafs das gelbe Salz, das sie beschreiben, nur erhalten werde, wenn die zwei Lösungen so gemengt werden, dafs auf ein Molekül Kupfersalz zwei Moleküle Natriumthiosulfat kommen. Es stellte sich jedoch heraus, dafs kein Niederschlag entsteht, wenn mit obigen Verhältnissen gearbeitet wird, dafs sich jedoch das gelbe Salz bildet bei Anwendung aller möglichen Mischungsverhältnisse, das genannte ausgenommen.

Wird das gelbe Salz mit Natronlauge behandelt, so scheidet sich orangegefärbtes Cuprohydrat ab. Geschieht die Fällung in stark verdünnter Lösung, so wandelt sich der dichte hellrotgelbe Niederschlag in einen voluminösen schmutzig braunen um, der mit Leichtigkeit filtriert werden kann. Aus konzentrierten Lösungen läfst sich nicht sämtliches Kupfer vollständig fällen, da ein Teil stets in Lösung geht. Der gut ausgewaschene hellbraune Niederschlag löst sich in verdünnter Salzsäure, ein geringer Teil der schwarz gefärbt erscheint, bleibt ungelöst zurück. In der Lösung ist weder freier noch gebundener Schwefel nachweisbar. Der unlösliche Rückstand löst sich blos in Königswasser; der Analyse nach enthält er nur Kupfer und Schwefel, ist demnach Kupfersulfid. Es ist nun wichtig zu entscheiden, ob das Kupfersulfid als solches in löslicher Form im ursprünglichen Salz vorhanden ist oder ob es sekundär entstanden ist. Letztere Annahme scheint uns die richtige und wir werden die Gründe, welche dieselbe stützen, anführen. — Wie bereits erwähnt, läfst sich der orangerote Niederschlag nicht leicht filtrieren. Wird jedoch das Gemisch etwas erwärmt, so setzt sich der Niederschlag rasch ab, kann deshalb mit Leichtigkeit filtriert werden. Erhitzt man aber bis nahe zum Siedepunkt, so verdunkelt sich der Niederschlag. Nach sorgfältigem Waschen und bei darauffolgender Behandlung mit verdünnter Salzsäure, hinterbleibt eine bedeutend gröfsere Menge Kupfersulfid als wie bei der Behandlung in der Kälte. Es ist deshalb einleuchtend, dafs das Kupfersulfid, das mit Kuprohydrat zusammen gefunden wird, ein Produkt sekundärer Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Cuprohydrat ist. Dafs dies die richtige Erklärung ist, wird durch folgende Betrachtung bewiesen werden. Natriumthiosulfat, ebenso wie Cuprohydrat und Oxyd verhalten sich gegen Lakmuspapier neutral. Wird Cuprooxyd jedoch mit einer Lösung von Natriumthiosulfat versetzt, so erhält man, selbst in der Kälte, eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich nach

FIELD[1] Cuprohydrat in Natriumthiosulfat und wird in der Wärme wieder gefällt. Wir fanden jedoch, dafs sich beim Erhitzen eine bedeutend gröfsere Menge desselben löst. Um diese Reaktion auf quantitativem Wege zu erklären, wurden gewogene Mengen Cuprooxyd, das 98.5% Cu_2O enthielt, in einem Überschufs von Natriumthiosulfat, unter schwachem Erhitzen, gelöst. Die freigewordene NaOH wurde mit titrierter Salzsäure und Phenolphtaleïn bestimmt.

Gewicht des angewendeten Cu_2O	Volumen der gebrauchten Salzsäure	Volumen der für 1 g Cu_2O berechneten Menge Salzsäure	Mittel
g	ccm	ccm	ccm
0.3162	21.7	68.6	
0.2558	17.4	68.4	
0.2928	20.3	69.3	68.8
0.2539	17.5	68.92	
1.7688	121.9	68.94	

1 ccm der verwendeten Salzsäure enthielt 0.00734 g gasförmiger HCl.

0.985 g Cu_2O liefern so viel NaOH als 68.8 ccm HCl entsprechen; 1 g liefert demnach:

$$\frac{68.8 \times 0.00734 \times 40}{36.5 \times 0.985} = 0.562 \text{ g NaOH}.$$

$$Cu_2O : NaOH = \frac{1}{142.6} : \frac{0.562}{40} = 701 : 1405 = 1 : 2.$$

Also entspricht 1 Molekül Cu_2O 2 Molekülen NaOH, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$Cu_2O + H_2O + Na_2S_2O_3 = 2NaOH + Cu_2S_2O_3.$$

Das Kupferthiosulfat wird durch den Überschufs an Natriumthiosulfat in Lösung gehalten. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist diese Lösung sehr unbeständig und es scheidet sich alsbald schwarzes Kupfersulfid aus. Somit wäre demnach die Bildung des schwarzen Sulfides, das bei Behandlung des gelben Salzes mit Natronlauge entsteht, erklärt. Die Reaktion mag wohl folgendermafsen stattfinden:

$$7Cu_2S_2O_3.5Na_2S_2O_3.8H_2O + 14NaOH = 12Na_2S_2O_3 + 7Cu_2O + 15H_2O.$$

[1] *Quarterly Journ. Chem. Soc.* **16**, 28.

Tabelle III.

Datum der Darstellung	Versuchs-Nummer	Gewicht der Substanz g	Gewicht des Cu_2S g	Gewicht des Na_2SO_4 g	Gewicht des $BaSO_4$ g	Gewicht des AgCl g	Gewicht des AgBr g	Gew d H_2 g
14. Januar 1897	D. 1	0.2140			0.3898			
		0.3235	0.1281	0.1175				
	D. 2	0.3371	0.1402		0.6296			
		0.2220	0.0798			0.061		
	D. 3	1.1468	0.4592	0.4036				
		0.7384			1.3463			
		0.8804	0.3516					
		0.4602					3.1193	
		0.5071				0.1527		
		1.6106						0.0
	D. 4	0.9890	0.3869	0.3541				
		0.4552					3.0420	
		0.8380			1.5119			
		0.7392				0.2352		
		1.5640	0.6160	0.5574				0.0
		1.5015						0.0

Tabelle IV.

Datum der Darstellung	Versuchs-Nummer	Gewicht der Substanz g	Gewicht des Cu_2O g	Gewicht des Na_2SO_4 g	Gewicht des $BaSO_4$ g	Gewicht des AgBr g	Gewic des H_2O g
	C. 1	0.4312	0.1573	0.1444			
		0.2162	0.0786		0.4634		
		0.1862				1.4224	
22. Febr. 1897	C. 1	0.6218	0.2145	0.2104			
		0.5491	0.1927		1.1628		
		0.2156				1.6103	
		1.0670	0.3712	0.3588			0.10

Tabelle III.

Prozente an						Atomverhältnis von						Bemerkungen
u	Na	S	Cl	O	H_2O	Cu	Na	S	Cl	O	H_2O	
		25.05										
.53	11.75					3 00	3.06	4.70				**Das gelbe Salz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, durch starke HCl wieder gefällt und mit Alkohol gewaschen.**
.99		25,65										
.20			6 8									
.08	11.4											
		25.06										
.09						3.00	2.93	4.63	1.24	10.77	1.9	**Nach Abzug des Gewichtes des AgCl.**
				28.86								
			7.45									
					5.78							
.19	11.6											**Vollkommen weifs.**
				28.45								**Nach Abzug des Gewichtes des AgCl.**
		24.8										
			7.87			3.00	3.05	4.7	1.34	10.78	1.93	
.43	11.55				5.81							
					5.96							
					Mittel:	3.00	3.01	4.68	1.29	10.78	1.91	

Tabelle IV.

Prozente an					Atomverhältnisse von					Bemerkungen
u	Na	S	O	H_2O	Cu	Na	S	O	H_2O	
.11	10.84									
.01		29.46			1	1	2	4.5		
			32.5							
.53	10.96									**Der geringe Unterschied in den Atomverhältnissen ist durch die Gegenwart von Spuren Natriumacetat verursacht, welche nicht vollständig ausgewaschen werden konnten.**
.00		29.49								
			31.8		1	1.07	2.09	4.54	1.29	
.76	10.89			10.29						

Während der ersten Reaktionsphasen wird aus sämtlichem Kupfer Cuprooxyd gebildet; der Überschufs an Natriumthiosulfat bringt nach und nach eine Dunkelfärbung des rotgelben Niederschlages hervor, was durch Erhitzen beschleunigt wird; das Kupferthiosulfat wandelt sich dann in Kupfersulfid um. Daher kann Kupfer aus einer Lösung, die auf ein Molekül Kupfersulfat zwei oder mehr Moleküle Natriumthiosulfat enthält, mittelst Natronlauge nicht als Kupferoxyd gefällt werden. Wir haben somit die Erklärung der bei der direkten Tritration der Thioschwefelsäure gefundenen Differenz (Methode B).

Das oben beschriebene gelbe Salz löst sich leicht ohne merkliche Veränderung in verdünnter Salzsäure. Andererseits fällt konzentrierte Salzsäure ein weifses krystallinisches Salz, welches sich rasch absetzt. Nach einer Weile jedoch entwickelt sich aus beiden spontan SO_2, und die überstehende Flüssigkeit wird braun. Das weifse Salz ist ziemlich beständig, wenn es sofort mit wenig Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen wird. In der That kann es, ohne sich zu zersetzen, im Dampf-Trockenschrank erhitzt werden.

In Berührung mit der Mutterlauge, welche noch starke Salzsäure enthält, zersetzt sich das Salz in so kurzer Zeit, dafs das Waschen desselben erschwert, manchmal sogar unmöglich wird. Bei Gegenwart einer grofsen Menge starker Salzsäure wird zudem noch eine verhältnismäfsig grofse Menge Chlornatrium gefällt, die durch Alkohol nicht entfernt werden kann. Wendet man statt Salzsäure Essigsäure an, so kann das gebildete Natriumacetat leicht durch verdünnten Alkohol entfernt werden. Wir bereiteten uns demgemäfs eine gesättigte Kupferchloridlösung in verdünnter Essigsäure und fügten nach und nach eine gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat hinzu, bis sich ein weifser Niederschlag bildete. Ein darauffolgender Versuch zeigte, dafs Essigsäure auch ausgeschlossen sein kann; das weifse Salz kann auch erhalten werden, wenn eine konzentrirte Lösung von Natriumthiosulfat zu einer Lösung von Kupferchlorid gleicher Konzentration nach und nach zugefügt wird.

Der Niederschlag fällt als staubfeines Pulver aus, das sich leicht absetzt und sich deshalb ohne Schwierigkeit filtrieren und waschen läfst. Tabelle III (Seite 14 und 15) zeigt die Resultate der Analyse.

Aus dem mittleren Atomverhältnis von

$$Cu : Na : S : Cl : O : H_2O = 3 : 3.01 : 4.68 : 1.29 : 10.78 : 1.91$$

erhält man für das Salz folgende Formel:

$$9Cu_2S_2O_3.5Na_2S_2O_3.8NaCl.12H_2O$$

mit der prozentischen Zusammensetzung:

Cu = 31.46 %	S = 24.78 %	O = 28.76 %
Na = 11.45 „	Cl = 7.85 „	H_2O = 5.97 „

Werden konzentrierte Lösungen von Kupfersulfat oder Acetat und von Natriumthiosulfat ungefähr im Verhältnis eines Moleküls des ersteren zu zwei Molekülen des letzteren gemischt, und das Gemenge eine Zeit lang sich selbs überlassen, so scheidet sich kein gelbes Salz aus. Wird andererseits ein grofser Überschufs konzentrierter Essigsäure zur Mischung zugefügt, so scheidet sich ein weifser oder schwach gelblicher Niederschlag aus, der sich in Wasser leichter als das gelbe Salz löst. Statt Kupfersulfat sollte deshalb vorzugsweise Kupferacetat verwendet werden. Anstatt mit Wasser kann das Salz mit verdünntem Alkohol gewaschen werden, bis kein Natriumacetat mehr nachweisbar ist; man verfährt dann weiter wie oben angegeben. Es scheint, dafs die Essigsäure in diesem Falle dieselbe Rolle spielt wie der Alkohol in den Salzen von Vortmann. Der weifse bis gelblich-weifse Niederschlag wird in Berührung mit Wasser gelb, besonders wenn er vorher getrocknet worden war. Das Salz ist wiederum ein Doppelthiosulfat von Natrium und Kupfer von der Formel $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3.2^1/_2H_2O$. Russel[1] beschreibt ein Salz der Formel $Cu_2S_2O_3Na_2S_2O_3H_2O$, dessen Darstellung und Eigenschaften jedoch von den hier beschriebenen verschieden sind. Dieses Salz hält sich in getrocknetem Zustande sehr gut, selbst in Kontakt mit der Luft.

Tabelle IV (Seite 14 und 15) giebt die Resultate der Analyse des oben beschriebenen weifsen Salzes.

[1] *Chem. Ztg.* **9**, 233.

Calcutta, Laboratory of Presidency College.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1898.

Über die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

L. M. Dennis und C. H. Benedict.[1]

Mit krystallographischen Notizen von A. C. Gill.

Mit 1 Figur im Text.

I. Mitteilung.

Im Jahre 1890 teilte Th. Curtius[2] mit, dafs es ihm gelungen sei, Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) darzustellen, und er beschrieb in Kürze das stickstoffwasserstoffsaure Baryum (BaN_6), Silber (AgN_3) und Quecksilber (Hg_2N_6). Er erwähnte auch die Existenz des stickstoffwasserstoffsauren Kupfers, Eisens, Natriums und Ammoniums. In einer späteren Abhandlung[3] beschrieb er die Salze des Quecksilberoxyduls, Bleis, Natriums, Ammoniums und Diammoniums. Seit jener Zeit gelangte keine weitere Arbeit über unorganische Verbindungen dieser so sehr interessanten Säure zur Veröffentlichung, bis zum letzten Jahre, wo Thallonitrid (TlN_3) und Thallo-Thallitrinitrid ($TlN_3.Tl.N_9$) der Reihe zugefügt wurden.[4] Da uns eine grofse Menge der Säure zur Verfügung stand, so haben wir ein systematisches Studium der Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure unternommen, und in dieser Arbeit werden die Resultate mitgeteilt, welche wir mit den Elementen der Hauptgruppe in Gruppe I und den alkalischen Erden der Gruppe II erhielten.

Gruppe I.

Lithiumtrinitrid, $LiN_3.H_2O$.

Dasselbe wurde dargestellt durch Neutralisieren von Lithiumhydroxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure und durch Verdunstenlassen

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Binz.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 3023.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3341.
[4] Dennis und Doan, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 970.

der Lösung an der Luft. Es schied sich in Gestalt farbloser, glänzender Nadeln aus. Es ist sehr löslich in Wasser und hygroskopisch. Auch in Alkohol ist es löslich. Bei gelindem Erwärmen verlieren die Krystalle ihren Glanz, und Krystallwasser wird ausgetrieben. Bei weiterem Erwärmen zerfällt das Salz, dabei ist die Zersetzung etwas heftiger als bei anderen Verbindungen dieser Gruppe. Beim Stehen verliert das Lithiumtrinitrid etwas Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde bestimmt durch Auflösen des Salzes in Wasser, Fällen mit Silbernitrat und Umwandeln des Silbertrinitrides in Chlorsilber.[1] Zum Filtrat und zu den Waschwässern der ersten Fällung wurde Salzsäure zugefügt, um den Überschufs an Silber zu fällen, das Chlorsilber wurde abfiltriert, und das Filtrat und die Waschwässer wurden mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft. Das Lithium wurde dann als wasserfreies Sulfat gewogen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $LiN_3.H_2O$:			Gefunden:
Stickstoff	62.72 %		63.03 %
Lithium	10.46 „		10.17 „
Wasser	26.82 „	(Diff.)	26.90 „

Natriumtrinitrid, NaN_3.

Dies Salz wird von Curtius beschrieben. Es wurde von uns nach derselben Methode dargestellt wie das Lithiumsalz; beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in klaren, farblosen Krystallen aus. Eine frisch dargestellte wässerige Lösung der Krystalle reagirt neutral, beim Stehen aber wird sie alkalisch. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen nicht leicht, im Gegenteil, man kann es schmelzen und einige Stunden in geschmolzenem Zustand erhalten, ohne dafs es zerfällt.

Die Analyse, welche angestellt wurde wie beim Lithium, ergab:

Berechnet für NaN_3:		Gefunden:
Natrium	35.38 %	35.42 %
Stickstoff	64.62 „	64.71 „

Kaliumtrinitrid, KN_3.

Diese Verbindung, wie alle anderen Trinitride dieser Gruppe, wurde dargestellt durch Neutralisieren des Hydroxyds mit Stick-

[1] Dennis, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 950.

stoffwasserstoffsäure. Bei dem Versuch, die Lösung auf dem Wasserbade einzuengen, wurde sie stark alkalisch. Dieser Verlust an Stickstoffwasserstoffsäure wurde in einem Fall bestimmt durch Neutralisieren einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit einer bekannten Menge der Säure, Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne und Bestimmen der Säure im Rückstand. Es fand sich, daſs ungefähr vier Prozent der Säure während des Eindampfens abgegeben worden waren. Um Krystalle des Kaliumsalzes zu erhalten, lieſs man die Lösung an der Luft von selber abdunsten und erhielt sie sehr schwach sauer durch tägliche Zugabe von ein bis zwei Tropfen Stickstoffwasserstoffsäure. Das Salz krystallisiert gut, und die Krystalle sind an der Luft beständig. Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich nur bei hoher Temperatur. Kaliumtrinitrid ist nur wenig löslich in Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch Zufügen eines Überschusses von Alkohol niedergeschlagen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für KN_3:		Gefunden:
Kalium	48.21 %	47.92 %
Stickstoff	51.79 „	51.72 „

Rubidiumtrinitrid, RbN_3.

Dieses Salz krystallisiert in Gestalt feiner Nadeln. Es ist auſserordentlich löslich in Wasser, aber weniger löslich in Alkohol als das Kaliumsalz und kann, wie dieses, durch Zusatz von Alkohol aus der Lösung gefällt werden. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und zersetzt sich bei hoher Temperatur mit Knall und Lichterscheinung.

Die Analyse ergab:

Berechnet für RbN_3:		Gefunden:
Stickstoff	32.99 %	32.58 %
Rubidium	67.01 „	67.01 „

Cäsiumtrinitrid, CsN_3.

Beim Verdampfen der Lösung dieses Salzes zeigte es sich, daſs es trotz der stark basischen Natur des Cäsiums Stickstoffwasserstoffsäure abgiebt. Das Trinitrid war so sehr löslich in Wasser, daſs es nur durch Stellen über Schwefelsäure zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Krystalle erschienen als klare, farblose Nadeln, welche sich zu farnähnlichen Büscheln zusammensetzten.

Das Salz ist fast ganz unlöslich in Alkohol. Die Krystalle zersetzen sich nur bei starkem Erhitzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für CsN_3:		Gefunden:
Cäsium	75.99 %	76.03 %
Stickstoff	24.01 „	24.36 „

Alle diese Trinitride der Alkalien sind an der Luft ganz beständig, das Lithiumsalz allein hat Neigung, beim Stehen an der Luft einen Teil seiner Säure zu verlieren. Keines der Salze ist was wir explosiv nennen würden und die Zersetzlichkeit durch Erhitzen nimmt mit wachsendem Atomgewicht der Base ab. In der Löslichkeit ähneln sie den Chloriden der Alkalien, insofern als alle in Wasser löslich sind und die Löslichkeit mit dem Atomgewicht der Base zunimmt.

Die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol sind das Umgekehrte von denen in Wasser, es ist nämlich das Lithiumtrinitrid leicht löslich in Alkohol, das Cäsiumtrinitrid aber ist unlöslich.

Die alkalischen Erden.

Calciumtrinitrid, CaN_6.

Es wurde dargestellt durch Auflösen von Calciumoxyd in einer verdünnten Lösung der Säure und Auskrystallisieren über Schwefelsäure, da die Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbad sich zersetzte. Die Krystalle scheiden sich aus als kleine, weifse, halbkugelförmige Komplexe, welche sich unter dem Miskroskope als aus sehr kleinen Krystallen von unerkennbarer Form bestehend erweisen. Das Salz explodiert beim Erhitzen mit beträchtlicher Heftigkeit. Bei der Analyse der Trinitride der Erdalkalien wurde in einem Teil die Stickstoffwasserstoffsäure nach der oben beschriebenen Methode bestimmt, ein anderer Teil wurde mit Schwefelsäure behandelt, und die Base als Sulfat gewogen.

Die Resultate für das Calciumsalz waren:

Berechnet für CaN_6:		Gefunden:
Stickstoff	67.74 %	67.63 %
Calcium	32.26 „	31.97 „

Strontiumtrinitrid, SrN_6.

Dies wurde dargestellt durch Auflösen von Strontiumoxyd in einer zweiprozentigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure und Auskrystallisieren über Schwefelsäure. Die Krystalle scheiden sich in derselben eigentümlichen halbkugelförmigen Gestalt aus, wie es das Calciumtrinitrid thut. Das Strontiumtrinitrid ist löslicher in Wasser als das Calciumsalz und weniger löslich als das Baryumtrinitrid.

Die Analyse ergab:

Berechnet für SrN_6:		Gefunden:
Strontium	51.05 %	51.21 %
Stickstoff	48.95 „	48.71 „

Baryumtrinitrid, $BaN_6.H_2O$.

Curtius hat das wasserfreie Baryumtrinitrid beschrieben.[1] Obgleich wir uns derselben Darstellungsweise bedienten, so enthielten die Krystalle doch Wasser, wie man bei gelindem Erhitzen des Salzes in einer Glasröhre sehen konnte, und wie die Analyse anzeigt.

Berechnet für $BaN_6.H_2O$:			Gefunden:
Baryum	57.32 %		57.10 %
Stickstoff	35.14 „		35.01 „
Wasser	7.54 „	(Differenz)	7.89 „

Das Salz krystallisiert in glitzernden Nadeln, welche beim Stehen ihren Glanz verlieren. Sie explodieren mit einem lauten Knall beim Erhitzen, dabei schiefsen die Teile herum wie kleine Raketen.

Die Trinitride dieser Gruppe sind in Wasser löslich, und zwar wächst die Löslichkeit mit dem Zunehmen des Atomgewichts der Base. Alle explodieren beim Erhitzen, wobei die Heftigkeit der Explosion sich vermindert, wie die Stärke der Base zunimmt. Beim Aussetzen an die Luft werden sie basisch. Auch die Lösungen der Trinitride in Wasser verlieren beim Stehen etwas Stickstoffwasserstoffsäure und werden rasch basisch, wenn man sie auf dem Wasserbad erwärmt.

---

[1] l. c. S. 3032.

Krystallographische Notizen

von A. C. Gill.

Die folgenden krystallographischen Notizen über die Salze der Säure HN_3 mit den Basen Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr und Ba ergaben sich beim Studium von Material, welches Herr C. H. Benedict von der chemischen Abteilung der Cornell Universität lieferte.

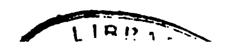
Da die Lithium- und Baryumverbindungen mit je einem Molekül Wasser krystallisieren, sind sie streng genommen nicht mit den anderen vergleichbar; die Thatsache an sich beweist natürlich eine gewisse Verschiedenheit in ihrem Charakter. Die Reihe der wasserfreien Alkalisalze zeigt das nicht ungewöhnliche Phänomen, dafs die Natriumverbindung sich beim Krystallisieren anders verhält als die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Verbindungen. Die letzteren drei sind genau isomorph, wie vorauszusehen war. Im Falle der alkalischen Erden aber besteht die Eigentümlichkeit, dafs das Calcium in seiner Wirkung dem Strontium ähnlicher ist als das Baryum. Die Einzelheiten der Beobachtungen sind folgende:

$LiN_3.H_2O$, hexagonal. (?)

Die zarten farblosen Nadeln, 1 bis 3 mm lang, zerfliessen beim Aussetzen an der Luft, so dafs mit dem Goniometer keine Zahlen erhalten wurden. Der Durchschnitt dieser Nadeln, wie er sich zeigte, als sie unter einem Mikroskop mit schwachem Objektiv auf Wachs aufgesteckt wurden, erscheint hexagonal oder dreiseitig; allerdings rundet das schnelle Zerfliefsen die Winkel fast vollkommen ab, bevor man eine Beobachtung machen kann. Die Krystalle haben parallele Auslöschung mit gröfster optischer Elastizität in der Richtung der Hauptachse. Sie sind also wahrscheinlich hexagonal und optisch negativ. Die Doppelbrechung ist sehr stark, eine Bestimmung durch die Interferenzfarben bei gekreuzten Nikols ergab ungefähr 0.250.

NaN_3, hexagonal.

Krystalle dieser Substanz zeigen ein verschiedenartiges Aussehen, aber unter denen, welche untersucht wurden, ergaben nur die äufserst dünnen tafelförmigen Platten krystallographische Daten. Sie zeigen unregelmäfsige Umrisse und haben einen Durchmesser von 1 bis $2^1/_2$ mm bei einer Dicke von 0.02 bis 0.1 mm. Spaltlinien, welche Winkel von 60^0 (seltener von 30^0) bilden, sind deutlich an vielen Stellen sichtbar. Im konvergierenden polarisierten Licht ist die optische Interferenzfigur einaxig und positiv. Die hexagonale



Krystallform ist also zweifelsohne bewiesen. Bemerkenswert ist die Stärke der Doppelbrechung bei dieser Substanz; eine 0.1 mm Platte zeigt die farbigen Ringe ihrer Interferenzfigur viel näher zusammen als eine Calcitplatte, welche $2^1/_2$ mal so dick ist.

KN_3, tetragonal.

Glänzende, farblose, durchsichtige Krystalle von 2—5 mm Durchmesser, welche sich auf dem Goniometer vorzüglich messen liefsen. Ihre Gestalt zeigt Fig. 1, wo *p* die Basis (001) und *b* die Pyramide (111) ist. Das Axenverhältnis $a:c = 1:0.57976$. Dies ist berechnet aus 21 Messungen des Winkels 111 nach $\overline{1}\overline{1}\overline{1}$, welcher von 78° 40′ bis 78° 44′ schwankte und im Mittel 78° 41′ 45″ betrug. Der Polarwinkel 111 nach $\overline{1}11$ ergab berechnet 53° 16′ 34″; gefunden 53° 16′ 15″. Die Grundfläche ist zu rauh, um gute Reflexe zu geben, ist aber immer vorhanden. Dagegen ist das Prisma (110) sehr selten sichtbar, gab aber in einem Fall ein scharfes Bild im Fernrohr des Goniometers.

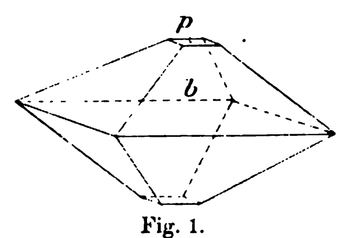


Fig. 1.

Die Krystalle sind optisch einaxig, negativ und sehr stark doppelbrechend.

RbN_3, tetragonal.

Diese Krystalle unterscheiden sich dem Aussehen nach vom Kaliumtrinitrid nur durch starke ausgeprägte Grundfläche, so dafs ihr Habitus mehr tafelförmig als pyramidal ist. Der Winkel von der Grundfläche (001) zur Pyramidenfläche (111) beträgt ungefähr 40° 13′ (der Mittelwert von 11 Messungen, welche von 39° 51′ bis 40° 35′ schwankten). Es ist daher $a:c = 1:0.5979$. Die Doppelbrechung ist negativ, wie beim Kaliumtrinitrid, aber entschieden schwächer.

CsN_3, tetragonal.

Für goniometrische Messung geeignete Krystalle waren nicht vorhanden, aber unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als den soeben beschriebenen ähnlich. Sie sind einaxig, negativ und schwächer doppelbrechend als Rubidiumtrinitrid. Bei gekreuzten Nikols zeigen

die Interferenzfarben von Bruchstücken eine Doppelbrechung von 0.050. Die Grundflächen sind oft durchsetzt mit Zwillingslamellen. Ein Exemplar mit scharfen, rechtwinkligen Umrissen zeigte diese Lamellen, welche unter sich einen Winkel von 90°, mit der Kante des Krystalles aber einen solchen von 10° bildeten. Diese Substanz und ebenso die beiden vorhergehenden sind also sehr wahrscheinlich pyramidal hemiëdrisch.

CaN_6, orthorhombisch. (?)

Diese Substanz erschien nur in Gestalt milchweisser Klumpen oder Kügelchen, bestehend aus radienartig verteilten Nadeln. Beim Zerdrücken zeigten sie unter dem Mikroskop Parallelextinktion, wobei die gröfsere Elastizität in allen Fällen mit der Richtung der Hauptaxe der Nadel zusammenfiel. Da die Doppelbrechung von 0.070 bis 0.100 zu variieren scheint, so ist die Substanz wahrscheinlich orthorhombisch, nicht tetragonal oder hexagonal.

SrN_6, orthorhombisch, (?)

ist dem vorhergehenden Körper sehr ähnlich und war wie dieser der Untersuchung nur in beschränktem Mafse zugänglich. Die Doppelbrechung ist etwas stärker, und die kugelförmigen Aggregate sind nicht so vollkommen rundlich wie bei dem Calciumsalz.

$BaN_6 + H_2O$, triklin.

Die glänzenden kleinen Krystalle des Baryumsalzes haben einen sechsseitig prismatischen Habitus und in der Regel nur an dem einen Ende abschliefsende Flächen. Das andere Ende ist häufig mit einem anderen Krystall in Zwillingsstellung verbunden, wobei die Hauptachsen der beiden einen Winkel von ungefähr 65° bilden. Die Kleinheit der Krystalle und ihre unregelmäfsige Oberfläche liefsen hinreichend genaue Messungen zur Bestimmung des Axenverhältnisses nicht zu. Der Winkel, welcher am natürlichsten als Prismenwinkel anzunehmen ist, mifst 66° 12′. Der Extinktionswinkel ist 22°, wenn die stumpfen inneren Winkel dieses Prismas in einer Vertikalebene übereinander liegen; er beträgt $10^1/_2$°, wenn der Krystall 90° um seine Längsachse gedreht wird. Das Krystallsystem mufs also das trikline sein. Die Doppelbrechung ist aufserordentlich stark — über 0.200 — und der mittlere Brechungsindex ist ungefähr 1.7.

Cornell University, Ithaca, N. Y., Januar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1898.

Einwirkung von Halogenalkyl auf Merkaptide.

Von

K. A. Hofmann und W. O. Rabe.

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir berichtet, dafs durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Platomerkaptid Verbindungen entstehen, wie sie Blomstrand[2] mit seinen Schülern aus Platosalzen mit Alkylsulfid erhalten hatte.

Nach unserer Darstellungsmethode ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Formel des nur Äthylgruppen enthaltenden Körpers $Pt<^{SR_2-J}_{SR_2-J}$ zu schreiben sei. Der zweiwertige Schwefel des Platomerkaptides geht durch Aufnahme von einer Äthylgruppe und von einem Jodatom in die vierwertige Form über, ohne dafs die Schwefelplatinbindung gelöst wird. Denn wäre dies der Fall, dann sollte man erwarten, dafs durch das stets im Überschufs und bei erhöhter Temperatur (80°) angewendete Jodäthyl eine Doppelverbindung von Platojodid mit Triäthylsulfinjodid entstände, wie ja nach unseren früheren Resultaten aus Quecksilbermerkaptid mit Alkyljodiden Doppelsalze von der allgemeinen Formel $HgJ_2.JSR_3$ erhalten wurden. Neuerdings stellten wir in analoger Reaktion auch die Doppelsalze von Quecksilberjodid und -bromid mit zwei Mol. Sulfinjodid und -bromid her. Diese dürften zum Studium der Doppelsalzbildung geeignet sein, da sie in organischen Flüssigkeiten von nur schwach dissoziierender Wirkung löslich sind.

Als erste Einwirkungsprodukte von Jod- oder Bromäthyl auf Quecksilbermerkaptid isolierten wir Merkaptoquecksilberjodid $HgJSC_2H_5$ und das analoge Bromid. Das Merkaptoquecksilbernitrat

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 293 ff.

[2] *Journ. pr. Chem.* **27**, 191 und **38**, 345.

$HgNO_3SC_2H_5$ erhielten wir aus Merkaptid und nitrosen Dämpfen oder starker Salpetersäure.

In diesen Verbindungen ist das Quecksilber mit einer Valenz an den Schwefel des Merkaptans, mit der anderen an Halogen oder den Salpetersäurerest gebunden. Dies folgt aus dem Verhalten gegen Ammoniak. Doppelverbindungen von Quecksilbermerkaptid und Quecksilberjodid oder -bromid sollten mit Ammoniak, falls überhaupt Reaktion erfolgt, dieselben Derivate liefern wie die Komponenten.

Quecksilbermerkaptid und das Merkaptojodid vereinigen sich nicht mit Ammoniak, während das Merkaptobromid auf 2 Mol. 1 Ammoniak, das Merkaptonitrat aber pro 1 Mol. 1 Ammoniak aufnimmt.

Wie schon seit lange bekannt ist, giebt das Quecksilberjodid mit 1 und mit 2 Mol. Ammoniak lockere Verbindungen, die schon an feuchter Luft wieder in die Komponenten zerfallen. Quecksilberbromid liefert die dem unschmelzbaren Präzipitat analoge Substanz, Quecksilbernitrat aber das Salz der MILLON'schen Base. Da unsere Merkaptoverbindungen sich demnach ganz anders verhalten als die Quecksilberhalogenide, und da Lösungsmittel keine Spaltung bewirken, so schliefsen wir die Annahme von Doppelverbindungen aus und konstatieren den seltenen Fall, dafs ein Metallatom zwei verschiedene Acide binden kann.

I. $Hg<^{SC_2H_5}_{J}$, Merkaptoquecksilberjodid.

Trockenes Quecksilbermerkaptid, das nach dem von P. CLAESSON[1] angegebenen Verfahren aus Quecksilbercyanidlösung und Merkaptan dargestellt war, wurde mit viel Jodäthyl angesetzt. Beim Schütteln und ganz gelinden Erwärmen erfolgte bald klare Lösung. Als diese Lösung etwas stärker erwärmt wurde (auf ca. 50°), schied sich plötzlich unter lebhafter Reaktion ein weifsgelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol und allen gebräuchlichen Solventien fast unlöslich ist. Er erwies sich unter dem Mikroskope als einheitlich, aus schwach doppelbrechenden Kryställchen bestehend. Er schmilzt bei 189° zu einer roten Flüssigkeit. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $Hg(SC_2H_5)J$:

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 15, 205.

Berechnet für $Hg(SC_2H_5)J$:		Gefunden:	
Hg	51.56 %	51.61 %	
J	32.64 „	32.5	32.76 %
C	6.18 „	6.20 %	
H	1.29 „	1.36 „	
S	8.29 „	8.42 „	

Die Verbindung kann stundenlang mit Wasser oder Alkohol gekocht werden, ohne dafs eine Zersetzung in Quecksilberjodid und Merkaptid eintritt. Konz. Schwefelsäure macht weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen Jod und Jodwasserstoff daraus frei. Kochende Natronlauge verwandelt in eine geschmolzene, orangefarbene Masse, die noch Merkaptan und Quecksilber, aber kein Halogen mehr enthält. Es ist das vermutlich ein Oxymerkaptid. Konzentriertes Cyankalium löst das Quecksilbermerkaptojodid unter Merkaptan-Abscheidung auf zu Quecksilbercyanid.

Das gleiche Produkt erhielten wir auch bei der Einwirkung von Merkaptan auf eine alkoholische Lösung von Quecksilberjodid, und ferner aus alkoholischen Lösungen von Quecksilbermerkaptid und Quecksilberjodid beim Zusammengiefsen.

II. $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$.

Erhitzt man aber das Reaktionsgemisch von Quecksilbermerkaptid und Jodäthyl längere Zeit auf 80—100°, so sammelt sich schliefslich am Boden des Kolbens ein klares, gelbes Öl an, das beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Diese bestand, wie die Untersuchung mit dem Mikroskope lehrte, aus einem Gemenge eines schön gelben und eines fast farblosen Körpers, die sich durch Behandlung mit Aceton trennen liefsen. Das Aceton löst bei gewöhnlicher Temperatur nur die gelbe Verbindung, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 107.5° hatte. Es ist das schon früher[1] von uns beschriebene Doppelsalz: $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$.

III. $HgJ_2.[JS(C_2H_5)_3]_2$.

Die farblose Substanz konnte aus siedendem Alkohol und Aceton ebenfalls umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 147°. Die Analyse zeigt, dafs sie sich durch den Mehrgehalt eines Moleküles Sulfinjodid von der vorigen unterscheidet:

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 293 ff.

Berechnet für $HgJ_2.[JS(C_2H_5)_3]_2$:		Gefunden: a	b
Hg	21.15 %	21.46	21.40 %
J	53.56 „	53.41	53.78 „
C	15.22 „	15.0	14.62 „
H	3.2 „	3.42	3.31 „

Als wir das Quecksilbermerkaptid mit überschüssigem Jodäthyl in der Druckflasche 80 Stunden auf 75° erwärmten, entstand nur das zuletzt erwähnte Doppelsalz, wie der Schmelzpunkt 147° und die Analyse beweisen, deren Daten unter der Rubrik b stehen.

Das Quecksilberjodid vereinigt sich also bald mit einem, bald mit zwei Molekülen Sulfinjodid zu in Alkohol löslichen Doppelsalzen.

Wir wollen durch Untersuchung der beiderseitigen Löslichkeit diese vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus interessanten Verhältnisse näher aufklären.

IV. $Hg<^{SC_2H_5}_{Br}$.

Die Einwirkung von Bromäthyl auf Quecksilbermerkaptid vollzieht sich ganz analog, nur etwas träger als die von Jodäthyl.

Digeriert man Quecksilbermerkaptid längere Zeit mit Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke, so verwandelt es sich zum gröfseren Teile in eine fein krystallinische, seidenglänzende Substanz, die in besserer Ausbeute durch 24stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches in der Druckflasche auf 40—50° erhalten wird. Die durch Auskochen mit Alkohol von unverändertem Merkaptid befreite Verbindung besteht aus farblosen Täfelchen, die sich über 190° gelb färben und bei 202—203° etwas zusammensintern. Die Resultate der Analyse sind folgende:

Berechnet für $Hg(SC_2H_5)Br$:		Gefunden:
Hg	58.65 %	58.32 %
Br	23.53 „	23.50 „
C	7.06 „	7.21 „
H	1.47 „	1.50 „
S	9 41 „	9.33 „

Es ist also das dem Jodid entsprechende Quecksilbermerkaptobromid entstanden. Die Analogie der beiden Verbindungen gilt aber nicht nur für ihre Entstehung und Zusammensetzung, sondern auch für ihre allgemeinen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Verhalten gegen Salzsäure, konz. Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w.

V. $HgBr_2.BrS(C_2H_5)_3$.

Quecksilbermerkaptid wurde mit Bromäthyl in eine Druckflasche eingeschlossen und darin 48 Stunden auf 75° erwärmt. Dabei resultierte ein grobkrystallinischer, farbloser Körper, der aber auch wieder ein Gemisch darstellte. Die Trennung der Bestandteile bot hier gröfsere Schwierigkeiten als bei den Jodäthylprodukten. Schliefslich gelang es, durch wiederholte fraktionierte Krystallisationen aus Aceton und Methylalkohol durchaus einheitliche, schön glänzende, dünne Plättchen mit dem konstanten Schmelzp. 104° aus dem Gemenge zu isolieren. Sie sind schwach doppelbrechende Krystalle des monosymmetrischen Systems mit Zwillingsbildung. Die Analyse ergab für sie die schon erwartete Zusammensetzung 1 Quecksilberbromid + 1 Sulfinbromid:

Berechnet für	$HgBr_2.BrS(C_2H_5)_3$:	Gefunden:
Hg	35.65 %	35.50 %
Br	42.86 „	43.24 „
C	12.90 „	13.01 „
H	2.68 „	2.74 „

Zur Sicherstellung des Resultates konstatierten wir auch hier auf die schon früher beschriebene Art durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das Vorhandensein eines Sulfinsalzes.

VI. $HgBr_2.[BrS(C_2H_5)_3]_2$.

Der zweite Bestandteil des Gemisches konnte trotz aller Bemühungen nicht vollkommen rein erhalten werden. Die Schmelzpunkte verschiedener Proben lagen zwischen 139 und 145°. Doch lassen die analytischen Zahlen erkennen, dafs in der Hauptsache die Verbindung Quecksilberbromid + 2 Sulfinbromid vorliegt, deren Bildung ja auch durch den bisherigen Verlauf der Reaktion sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Berechnet für	$HgBr_2.[BrS(C_2H_5)_3]_2$:	Gefunden:	
Hg	26.3 %	27.5	26.88 %
Br	42.27 „	42.63 %	
C	19.0 „	18.30	18.56 %
H	3.96 „	3.45	3.5 „

VII. $Hg<^{SC_2H_5}_{NO_3}$.

Um das Verhalten des Schwefels in den Merkaptiden gegen Stickoxyde kennen zu lernen, leiteten wir einen Strom von nitrosen Dämpfen, die aus Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelt wurden, durch eine alkoholische Lösung von Quecksilbermerkaptid. Dabei erschien zuerst eine Rotfärbung, die aber bald wieder verschwand. Dann fiel allmählich ein pulveriger, weifser Niederschlag aus, der in Wasser, Alkohol und den sonstigen gebräuchlichen Solventien unlöslich ist. Die amorphe Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Rohre unter Verkohlung und Abscheidung eines Quecksilberspiegels. Salzsäure löst unter Merkaptan Entwickelung. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte klar auf; beim Erwärmen läfst diese Lösung einen weifsen Niederschlag, vermutlich Merkurisulfat, fallen, und gleichzeitig entweichen Salpetersäuredämpfe. Mit Ferrosulfat und Schwefelsäure giebt die Substanz die Salpetersäure-Reaktion. Ihr Verhalten gegen Natronlauge und Cyankalium entspricht vollkommen dem der Quecksilbermerkaptohaloïde. Die Vermutung, dafs der Körper ein Quecksilbermerkaptonitrat ist, wurde durch die Analyse bestätigt:

Berechnet für $Hg(SC_2H_5)NO_3$:		Gefunden:		
		a	b	c
Hg	61.80 %	62.01	—	62.14 %
C	7.45 „	—	7.45	7.52 „
H	1.55 „	—	1.56	1.60 „
N	4.35 „	4.47	4.5	— „
S	9.95 „	9.84	—	— „

Zur Analyse ist zu bemerken, dafs bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas frisch reduzierte Kupferspiralen von ca. 20 bis 25 ccm Länge vorgelegt werden müssen, um die Stickoxyde vollkommen zu Stickstoff zu reduzieren.

Das Quecksilbermerkaptonitrat entsteht auch beim Zusammengiefsen von Merkurinitrat und Quecksilbermerkaptid-Lösungen, und schliefslich noch als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Quecksilbermerkaptid mit konz. Salpetersäure.

Claesson,[1] der ebenfalls die Reaktion von Quecksilbermerkaptid mit Salpetersäure untersucht hat, bekam dabei auch das

[1] Claesson, *Journ. pr. Chem.* [2] 15, 205.

Merkaptonitrat. Er erklärt es aber irrtümlich für ein basisches Salz der Äthylsulfonsäure und giebt ihm folgende Formel:

$$O\begin{cases} Hg-O\diagdown S\begin{matrix}=O\\=O\\--C_2H_5\end{matrix} \\ Hg-O\diagup S\begin{matrix}--C_2H_5\\=O\\=O\end{matrix}\end{cases}.$$

Die von ihm ausgeführte Analyse bestätigte scheinbar seine Ansicht, da eine solche Verbindung zufällig eine ähnliche prozentuale Zusammensetzung hat, wie das Merkaptonitrat:

Berechnet für $Hg_2O(SO_3C_2H_5)_2$:

Hg	62.9 %
C	7.6 „
H	1.6 „
S	10.1 „

Der Gehalt der Substanz an Stickstoff und das Vorhandensein eines unveränderten Merkaptanrestes müssen Claesson entgangen sein. Seine sonstigen Angaben stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

Das Merkaptonitrat löst sich in überschüssiger rauchender Salpetersäure, zumal beim Erwärmen, glatt auf, wobei wieder, wie bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilbermerkaptid reichlich Stickoxyde entweichen, d. h. wiederum eine Oxydation durch die Salpetersäure bewirkt wird. Aus dem Rückstand der Lösung isolierten wir beim Eindampfen durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff freie Äthylsulfonsäure.

Die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Quecksilbermerkaptid verläuft also in zwei Phasen. In der ersten wird nur die Hälfte des Merkaptans zu Sulfonsäure oxydiert, und es scheidet sich das unlösliche Merkaptonitrat als Zwischenprodukt aus. Dieses wird dann bei erneutem Einflufs von rauchender Salpetersäure ebenfalls zerstört, indem auch der zweite Merkaptanrest in Sulfonsäure übergeht.

Alle Versuche, auf irgend eine Weise Ammoniak in das Quecksilbermerkaptid einzuführen, schlugen fehl. Es scheint also, dafs das mit zwei Merkaptanresten verbundene Quecksilber nicht mehr im stande ist, mit Ammoniak zu reagieren.

In den Merkaptoverbindungen dagegen, die ja halbseitig substituiertes Merkaptid darstellen, ist durch den Ersatz eines Merkaptanrestes durch Halogen bez. Salpetersäure diese Fähigkeit zum Teil wieder vorhanden.

VIII. $[Hg(SC_2H_5)Br]_2(NH_3)$.

Quecksilbermerkaptobromid lieferte bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas unter absolutem Alkohol oder Äther ein weifses, amorphes Pulver, das sich bei schwachem Erhitzen gelb färbt, während es bei höherer Temperatur unter Abscheidung eines Quecksilberspiegels verkohlt. Natronlauge macht Ammoniak aus ihm frei, während Salzsäure Merkaptan daraus entwickelt. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen, die zeigen, dafs sie aus der Verbindung 2 Quecksilbermerkaptobromid + 1 Ammoniak besteht:

Berechnet für $[Hg(SC_2H_5)Br]_2(NH_3)$:		Gefunden:	
Hg	57.10 %	57.02 %	
Br	22.95 „	22.67 „	
C	6.9 „	7.15 „	
H	1.8 „	1.62 „	
N	2.0 „	2.17	2.2 %
S	9.01 „	8.8 %	

IX. $[Hg(SC_2H_5)NO_3](NH_3)$.

Behandelt man das Quecksilbermerkaptonitrat mit trockenem Ammoniakgas unter absolutem Alkohol, so geht ein Teil in Lösung, der sich aus dem Filtrat sofort in Gestalt schöner, glänzender Plättchen mit starker Doppelbrechung ausscheidet. Ihr Verhalten entspricht völlig dem der vorigen Verbindung. Mit Schwefelsäure und Ferrosulfat trat die Salpetersäure-Reaktion ein. Aus den Zahlen der Analyse ist zu ersehen, dafs hier ein Produkt von der Zusammensetzung 1 Quecksilbermerkaptonitrat + 1 Ammoniak entstanden ist:

Berechnet für $[Hg(SC_2H_5)NO_3](NH_3)$:		Gefunden:
C	7.08 %	6.91 %
H	2.36 „	2.18 „
N	8.26 „	8.46 „

Das Quecksilbermerkaptojodid wurde von Ammoniak gar nicht angegriffen, selbst nicht bei 24stündigem Erwärmen mit viel konz. Ammoniakwasser unter Druck auf 100°. Dieses Verhalten ist aber sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dafs schon das Quecksilberjodid

bedeutend weniger Neigung zeigt, mit Ammoniak zu reagieren, als die anderen Quecksilberhaloide. So zerfallen die Verbindungen $HgJ_2.NH_3$ und $HgJ_2.2NH_3$ schon an der Luft in Ammoniak und Quecksilberjodid.

Wären unsere Substanzen

$$Hg\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown Br\end{matrix}, \quad Hg\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown NO_3\end{matrix}$$

Doppelverbindungen von Quecksilberjodid, -bromid, -nitrat mit Quecksilbermerkaptid, dann hätten bei der Einwirkung von Ammoniak Gemische von Merkaptid, das ja, wie oben gezeigt, nicht mit Ammoniak reagiert, und den längst bekannten Verbindungen

1) $HgJ_2.2NH_3$, 2) $HgNH_2.Br$, 3) $N(Hg_2O)H_2.NO_3$

entstehen müssen. — Da sich aber Quecksilbermerkaptid mit dem der Formel 2 entsprechenden unschmelzbaren Präzipitat nicht vereinigt, so hätte der Alkohol das Merkaptid lösen und die Bromquecksilberamidverbindung zurücklassen müssen. Wir erhielten jedoch aus unserem Merkaptobromid und -nitrat einheitliche krystallisierte Ammoniakverbindungen, woraus die Berechtigung unserer Formeln

$$Hg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}, \quad Hg\begin{matrix}\diagup NO_3 \\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix}$$

hervorgeht.

München, Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1898.

Über Kobaltoxydnitrite und einige Kobaltnitrocyanverbindungen.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und IVAN KOPPEL.[1]

Das bekannte gelbe Kaliumkobaltnitrit, das in der qualitativen und quantitativen Analyse zur Erkennung und zur Trennung des Kobalts von anderen Metallen vielfach Verwendung findet, wurde im Jahre 1848 von FISCHER[2] gelegentlich einer Untersuchung der Nitrite aufgefunden. Er beschreibt die Verbindung als ein gelbes, nicht krystallinisches, in Wasser ganz unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen in Kaliumnitrit und das Superoxyd des Kobalts zersetzt.

E. SAINT-EVRE[3] erhielt 1851 — scheinbar ohne Kenntnis der FISCHER'schen Arbeit — dieselbe Verbindung aus einer salpetersauren Kobaltnitratlösung durch Kaliumnitrit. Er analysierte sie „nach einer eigentümlichen Art der Analyse", die er aber nicht näher beschreibt, und stellte für sie die Formel $CoK_2N_4O_{10}$ auf. Zwei Jahre später beschäftigte er sich nochmals mit diesem Körper,[4] gab ihm aber jetzt nach neueren Analysen die Formel $K_2O.CoO.N_4O_8 + {}^1/_2H_2O$ und betrachtete ihn als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit Kali, Kobaltoxydul und Wasser.

Der erste, der darauf aufmerksam machte, daſs das FISCHER'sche Salz wegen seiner Zersetzung in Kali und Kobaltoxyd wahrscheinlich auch letzteres und nicht Oxydul enthalte, war A. STROMEYER.[5] Er fand, daſs das Salz sich beim Vermischen neutraler

---

[1] Vergl. J. KOPPEL, Inaugural-Dissertation. Berlin 1898. (Druck von METZGER & WITTIG, Leipzig.)

[2] *Pogg. Ann.* (1848) **74**, 124.

[3] *Compt. rend.* **33**, 166 und *Journ. pr. Chem.* (1851) **54**, 84.

[4] *Compt. rend.* **35**, 552 und *Journ. pr. Chem.* **58**, 185.

[5] *Lieb. Ann.* **96**, 218.

Kobaltlösungen mit Kaliumnitrit auch dann bildete, wenn [illegible] der Sauerstoff aufgenommen werden konnte.

Daſs ein Ansäuern der Lösung mit Essigsäure die Bildung [illegible] Körpers so sehr beschleunigte, erklärte er daraus, daſs die salpetrige Säure eine rapide Oxydation des Kobalts bewirke.

Seine Analysen führten auf die Formel:

$$Co_2O_3.2N_2O_3 + 3(K_2O.N_2O_3) + 2H_2O = 3K_2O.Co_2O_3.5N_2O_3 + 2H_2O$$

Der Behauptung Stromeyer's, daſs sich in neutraler und saure Lösung derselbe Körper bilde, trat O. L. Erdmann entgegen, de eine eingehende Untersuchung über das Fischer'sche Salz und ve wandte Körper ausführte.[1] Er stellte fest, daſs der aus neutrale Lösungen ausfallende gelbe Körper sich ohne Mitwirkung von Saue stoff bildet, und daſs er mit dem Fischer'schen Salz nicht identis ist, daſs ihm vielmehr die Formel $3CoO.3N_2O_3 + 3K_2O.3N_2O_3 + H_2$ zukommt. Die Anwesenheit von Kobaltoxyd hielt er wegen d Bildungsweise dieses Körpers für ausgeschlossen. Stromeyer's A gaben über die Bildungsweise des Fischer'schen Salzes in sau Lösung konnte Erdmann hingegen bestätigen: doch unterschei sich seine Formel von der Stromeyer's durch den Mehrgehalt v 1 Mol. N_2O_3; er formulierte das Fischer'sche Salz:

$$Co_2O_3.3N_2O_3 + 3K_2O.3N_2O_3 + 3H_2O.$$

Allerdings lieſs er die Frage nach der Oxydationsstufe des Kob ganz unentschieden und neben dieser Formel stellte er als gle berechtigt die „Oxydulformel" $3(CoO.N_2O_3) + 3(K_2O.N_2O_3) + 3H_2O$

Durch Verwendung von Ammonnitrit an Stelle von Kaliumn gelang es Erdmann dann, das dem Fischer'schen Salz analoge moniumkobaltnitrit darzustellen, dem er die entsprechende For $3(NH_4)_2O.3N_2O_3 + Co_2O_3.3N_2O_3 + 3H_2O$ zuschreibt.

Inzwischen hatte das Fischer'sche Salz die Aufmerksamkeit Analytiker auf sich gelenkt, und seine Anwendbarkeit zur quan tiven Bestimmung des Kobalts und zur Trennung von anderen tallen[2] wurde vielfach diskutiert, ohne daſs man näher auf s speziellen Eigenschaften einging. Erst Braun,[3] der diesen Kö

[1] *Journ. pr. Chem.* **97**, 385.

[2] Es seien nur genannt: H. Rose, Chemisch-analytische Beiträge. *Ann.* **110**, 411 (Leipzig 1860). Gauhe, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **4**, 53 derselbe, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **5**, 75.

[3] *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **7**, 313.

gleichfalls zunächst für analytische Zwecke benutzen wollte, machte wieder einen Versuch, seine noch nicht vollkommen aufgeklärte Natur näher zu erforschen. BRAUN's Verdienst ist es besonders, nachgewiesen zu haben, dafs das FISCHER'sche Salz neben Kobaltoxyd und Kali nur salpetrige Säure enthält; auch hat er zuerst auf die grofsen Schwierigkeiten, die die Reindarstellung dieses Körpers verursacht, aufmerksam gemacht. Die Formeln, die BRAUN für die verschiedenen Körper „aus saurer und aus neutraler Lösung" aufstellt, sind aufserordentlich kompliziert[1] und konnten eher dazu dienen, die Ansichten über diese Verbindungen zu verwirren, als sie zu klären. Schon BLOMSTRAND[2] übte an ihnen scharfe Kritik und wies sie als völlig unberechtigt zurück.

Völlige Klarkeit über die Natur des vielumstrittenen FISCHER'schen Salzes brachte endlich SADTLER's im Jahre 1870 erschienene Untersuchung[3] über diesen Körper. SADTLER prüfte noch einmal alle vorausgegangenen Arbeiten und fand die Angaben von ERDMANN, sowohl was die Entstehungsweise als auch was die Zusammensetzung des Körpers anbelangt, bestätigt.

Das FISCHER'sche Salz ist demnach ein Kaliumkobaltnitrit von der Zusammensetzung $3K_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + aq.$ Der Wassergehalt ist nach SADTLER's Angaben von der Darstellungsart abhängig und schwankt zwischen 0 und 4 Molekülen.

Für die Konstitution der Verbindung waren ihm besonders ihre Analogien mit den kurz vorher entdeckten Doppelnitriten des Rhodiums[4] und Iridiums,[5] denen die Zusammensetzung $Rh_2(NO_2)_{12}K_6$ resp. $Jr_2(NO_2)_{12}K_6$ zukommt, mafsgebend. Auch die Ähnlichkeit einiger von GIBBS und GENTH beschriebenen Doppelkobaltcyanide ammoniakalischer Kobaltbasen mit den von ihm dargestellten Doppelkobaltnitriten der gleichen Basen sprachen für die von SADTLER aufgestellte Formel. In derselben Arbeit wurden die dem Kalisalze entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze beschrieben, doch sind die Angaben über diese Körper nicht zuverlässig.

War durch SADTLER die Frage nach der Natur des FISCHER'schen Salzes — wenigstens soweit analytische Hilfsmittel und das geringe vorliegende Vergleichsmaterial es zuliefsen — somit gelöst,

---

[1] Manche enthalten bis 62(!) Atome Kobalt.
[2] *Chemie der Jetztzeit* (1869) S. 417.
[3] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] (1870) **49**.
[4] CLAUS, *Pet. Ac. Bull.* **2**, 185.
[5] LANG, *Königl. Schw. Ac. Abhandl.* (N. F.) **5**.

so fehlte einerseits noch immer die experimentelle Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts, andererseits waren aufser dem Kalisalze keine reinen Körper zur Untersuchung gekommen, und die Formeln der anderen beschriebenen Salze, z. B. des Natriumsalzes, analytisch keineswegs zweifellos festgestellt.

Eine Neuuntersuchung der Kobaltidoppelnitrite erschien daher wünschenswert, insbesondere seitdem durch die WERNER'sche Theorie diese Körperklasse in so nahe Beziehungen zu den Kobaltamminen gebracht ist. Vor allem mufste hierbei zunächst eine neue Darstellungsmethode für die Verbindungen gesucht werden, durch die man anders als nach den bisherigen Verfahren auch die leicht löslichen Salze in reinem Zustande gewinnen konnte. Hierbei zeigte es sich nun, dafs neben der bekannten Reihe der Kobaltdoppelnitrite vom Typus $3R_2O.Co_2O_3.6N_2O_3$ noch verschiedene andere Typen existieren, die sich alle vom Kobaltoxyd ableiten.

I.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Oxydationsstufe des Kobalts.

In den meisten früheren Arbeiten über das FISCHER'sche Salz war die salpetrige Säure entweder nur aus der Differenz (nach vorangehender Wasserbestimmung) berechnet worden, oder aber man ermittelte den Stickstoffgehalt durch Verbrennung nach der DUMAS'schen oder einer ähnlichen Methode. Dies letztere Verfahren litt an dem Übelstand, dafs es nur den Gesamtstickstoff erkennen liefs, aber keine Klarheit darüber brachte, ob etwa neben der salpetrigen Säure noch Salpetersäure vorhanden wäre.

An demselben Fehler leidet die andere gebräuchlichste Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure: die Überführung in Ammoniak durch nascierenden Wasserstoff in alkalischer Lösung.

Die Titration mit Kaliumpermanganat, die eine Bestimmung von N_2O_3 neben N_2O_5 ermöglicht, war deswegen nicht anwendbar, weil

nur dann brauchbare Resultate erzielt werden, wenn die Nitritlösung in überschüssiges Permanganat einfliefst, und wegen der Schwerlöslichkeit der Doppelnitrite ohne weiteres eine solche nicht hergestellt werden konnte.

Dagegen führte eine Modifikation eines von FRANKLAND[1] angegebenen gasanalytischen Verfahrens für die Bestimmung der salpetrigen Säure auch bei diesen teilweise fast unlöslichen Salzen zum Ziel.

FRANKLAND benutzte hierzu die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrite, die in saurer Lösung nach der Gleichung $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ vor sich geht, indem er den freiwerdenden Stickstoff, das doppelte Volumen der im Nitrit enthaltenen Menge, zur Messung brachte.

Für die unlöslichen Kobaltdoppelnitrite war jedoch die von ihm gewählte Apparatanordnung — er arbeitete mit einem dem LUNGE'schen Nitrometer ähnlichen Rohr — nicht direkt anwendbar, und wurde daher die folgende Vorrichtung benutzt:

Ein kleiner, ca. 50 ccm fassender Kolben mit sehr weitem Hals war durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen ein bis fast auf den Boden reichendes Knierohr, ein unten umgebogener Hahntrichter und ein gerade unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr eingeführt waren. Ersteres stand mit einem KIPP'schen Kohlensäureapparat, letzteres mit dem in der Elementaranalyse üblichen Azotometer in Verbindung. In diesem Apparat wurde die Bestimmung der salpetrigen Säure folgendermafsen ausgeführt:

Der mit 0.2—0.4 g Substanz beschickte Kolben wurde in ein Stativ eingeklemmt, verschlossen und mit dem Kohlensäureapparat und dem Azotometer verbunden. Darauf wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft vertrieben war, das Azotometer durch Heben der Niveaukugel gefüllt und oben verschlossen, der Unterdruck wieder hergestellt, und die Verbindung zwischen dem Kolben und dem KIPP'schen Apparat durch den Quetschhahn abgesperrt.

Hierauf wurden durch das Trichterrohr einige Kubikcentimeter konzentrierte Harnstofflösung und ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugelassen. Meistenteils begann die Stickstoffentwickelung sofort, sie wurde durch langsames Erwärmen befördert und schliefs-

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* (1888) **53**, 364.

lich durch kräftiges Sieden der Flüssigkeit zu Ende geführt. Die letzten Stickstoffreste wurden durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer übergeführt, bis das Niveau in demselben konstant war. Zur Kontrolle der Methode wurden einige Bestimmungen an einer Natriumnitritlösung, deren Gehalt an N_2O_3 durch Titration ermittelt war, ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Nr.	Angewandte Lösung ccm	Angewandt N_2O_3 g	Gefunden N in ccm	Bei dem Druck in mm	der Temperatur t^0 C.	Gefundene salp. Säure in g	Differenz g
1	20	0·07398	45·5	755	14	0·07313	−0·00085
2	20	0·07398	45·6	754·5	15	0·07290	−0·00108
3	20	0·07398	45·5	756·5	14	0·07327	−0·00071
4	25	0·09247	57·8	756·5	14·5	0·09308	+0·00061
5	25	0·09247	57·5	757	13·5	0·09261	+0·00014
6	25	0·09366	59	756	13·5	0·09512	+0·00146
7	25	0·09366	59·2	744	14	0·09376	+0·00010
8	25	0·09366	57·5	755·5	14	0·09247	−0·00119
9	25	0·09366	58·2	754	13	0·09374	+0·00008

Nachdem diese Versuche bereits längere Zeit beendigt waren, publizierte Werner[1] eine ähnliche Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure, die sich auf die Wechselzersetzung von Nitriten mit Chlorammonium beim Kochen gründet. Ein gleiches Verfahren war übrigens bereits von Rosenbladt[2] angewendet worden.

Dieselbe Methode gestattete zugleich eine Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts. Versuche, diese nach einer der bekannten Titrationsmethoden für Superoxyde zu ermitteln,[3] hatten nämlich gezeigt, dafs in saurer Lösung die salpetrige Säure und das Kobaltoxyd sich sofort nach folgenden Gleichungen umsetzt:

$$2K_3Co(NO_2)_6 + 6H_2SO_4 = Co_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 12HNO_2.$$
$$Co_2(SO_4)_3 + 12HNO_2 + H_2O = 2CoSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 + 11HNO_2.$$

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 36.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2531.
[3] Für die ausführlichere Beschreibung der Versuche vergl. die Inaugural-Dissertation von J. Koppel.

Die angesäuerten Lösungen enthielten also kein Kobaltsesquioxyd mehr, dafür war aber ein Teil der salpetrigen Säure zu Salpetersäure oxydiert. Konnte demgemäfs in den sauren Lösungen der Oxydationsgrad des Kobalts titrimetrisch nicht mehr festgestellt werden, so konnte andererseits durch die Harnstoffmethode nur ein Bruchteil des nach dem DUMAS'schen Verfahren zu ermittelnden Gesamtstickstoffes gefunden werden, da die gebildete Salpetersäure mit Harnstoff nicht reagiert. Aus dieser Differenz mufste sich nun leicht die Oxydationsstufe des Kobalts berechnen lassen, da jedes durch die Harnstoffmethode nicht angezeigte Molekül N_2O_3 2 Atomen aktiven Sauerstoffes entsprechen mufste. Aus dem Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu der in der Verbindung enthaltenen Kobaltmenge ergab sich die Oxydationsstufe des Kobalts. Natürlich war vorher festzustellen, ob die zu untersuchende Verbindung nicht an und für sich schon Salpetersäure enthielt, was nach Entfernung des Kobalts durch Natronlauge leicht zu bewerkstelligen war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse bestätigen die Brauchbarkeit der Methode für diesen Zweck, und zeigen, dafs sämtliche dort angegebenen Doppelnitrite Verbindungen des Kobaltsesquioxyds Co_2O_3 sind.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Formel des untersuchten Körpers	N_2O_3 durch Verbrennung gefunden %	N_2O_3 nach der Harnstoffmethode gefunden %	Differenz II—III	Aktiver Sauerstoff %	Prozente Kobalt	Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zum Kobalt
$3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$	51·39	46·98	4·41	1·86	13·20	0·116 : 0·223 = 1:2
$3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	56·84	51·91	4·93	2·07	14·93	0·129 : 0·253 = 1:2
$3BaO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 14H_2O$	33·66	30·68	2·98	1·25	9·20	0·0781 : 0·156 = 1:2
$3PbO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 12H_2O$	30·14	27·50	2·64	1·11	8·00	0·0693 : 0·135 = 1:2

II.
Kobaltoxydnitrite.

Von den Kobaltoxyddoppelnitriten ist bisher nur das Kalisalz, dessen Geschichte in der Einleitung gegeben ist, genauer untersucht worden. Aufserdem ist noch ein Ammonsalz, ein Natriumsalz sowie ein Bleikaliumdoppelsalz beschrieben, doch sind

diese Körper bisher nicht rein erhalten worden, was in anbetracht der gewählten Darstellungsmethode leicht erklärlich erscheint. Ebenso wie das Kalisalz wurden sie durch Zusatz von Essigsäure zu einer mit Ammon- resp. Natriumnitrit versetzten Kobaltlösung erhalten, wobei die frei werdende salpetrige Säure das Kobalt in die höhere Oxydationsstufe überführte. Die vielen in der Lösung vorhandenen Salze mufsten natürlich zu mannigfaltigen Verunreinigungen Veranlassung geben.

Deswegen wurde die Darstellung dieser Körper derart modifiziert, dafs es nach Möglichkeit vermieden wurde, irgend welche Agentien, die für die Bildung der betreffenden Verbindung nicht notwendig waren, in die Lösung zu bringen.

Frisch gefälltes, durch häufiges Dekantieren vollständig gereinigtes Kobaltkarbonat[1] wurde in möglichst wenig Wasser suspendiert, mit der berechneten Menge des Karbonates, Oxydes, Hydroxydes oder Nitrites des in das Salz einzuführenden Metalles versetzt und diese Suspension mit salpetriger Säure, die nach den Angaben von Sörensen[2] aus Arsentrioxyd und Salpetersäure dargestellt war, bis zur vollständigen Lösung des Kobaltkarbonates behandelt. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und je nach den Umständen auf verschiedene Weise weiter behandelt. So war es möglich, auch die zum Teil aufserordentlich leicht löslichen Körper im Zustande verhältnismäfsiger Reinheit zu gewinnen.

Die hier benutzte Methode gestattete im Gegensatz zu der früher angewendeten eine genaue Verfolgung des Reaktionsverlaufes und ermöglichte es dadurch, neben den bereits bekannten Körpern einige neue Reihen der Kobaltdoppelnitrite zu isolieren.

1. Verbindungen der Zusammensetzung $3R_2O.Co_2O_3.6N_2O_3$.

Das schon oft genau untersuchte Kaliumsalz $3K_2O.Co_2O_3$. $6N_2O_3+0$ bis 4 aq, sowie die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze[3] wurden nach der gewählten Darstellungsmethode stets absolut rein, tief gelb gefärbt erhalten. Bei früheren Darstellungen war die wechselnde Färbung, die zwischen Hellgelb und Dunkel-

[1] Zuerst wurde statt des Karbonates das Hydroxyd angewendet; doch erwies sich dies als wenig vorteilhaft, da es sich schon an der Luft höher oxydierte und dann von der salpetrigen Säure nicht mehr angegriffen wurde.

[2] *Z. anorg. Chem.* 7, 33.

[3] Rosenbladt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2531.

grüngelb schwankte, oft aufgefallen und hatte zu den mannigfachsten Untersuchungen Veranlassung gegeben.

Über das Verhalten des FISCHER'schen Salzes beim Sieden mit Wasser finden sich verschiedene Angaben in der Litteratur. Thatsächlich löst es sich beim Kochen unter Abgabe von salpetriger Säure zum Teil mit hellroter Farbe auf und diese Lösung hinterläfst beim Verdunsten über Schwefelsäure ein Gemisch eines roten und eines gelbbraunen krystallinischen Körpers, die voneinander nicht zu trennen sind. — Der beim Kochen nicht gelöste Rückstand stellt ein krystallinisches, tief grünes Pulver dar, dessen Analyse nur darauf schliefsen läfst, dafs kein einheitliches Produkt vorliegt.

Natriumkobaltinitrit, $3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + xH_2O$.

SADTLER erhielt durch Vermischen einer konzentrierten Natriumnitritlösung mit einer essigsauren $CoCl_2$-Lösung unter starker Dunkelfärbung der Flüssigkeit und Entwickelung von Stickoxyden einen braunen Niederschlag, dem er die Formel $Co_2(NO_2)_6 + 4NaNO_2 + H_2O$ beilegt. Fügte er nach einigen Stunden zu der stark sauren Flüssigkeit eine weitere Menge von Natriumnitrit, so wurde die Farbe der Flüssigkeit gelb, und es begann jetzt die Ausscheidung eines gelben Körpers, der jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, da das erste Produkt ihn stets verunreinigte; dieser Verbindung legte SADTLER die Formel $Co_2(NO_2)_6 + 6NaNO_2$ bei. Allerdings stimmen seine Analysen, wie nicht anders zu erwarten ist, bei beiden Körpern nur sehr mangelhaft mit der Theorie überein. Bei einer Wiederholung der Versuche SADTLER's zeigte es sich, dafs auf dem von ihm eingeschlagenen Wege ein einheitlicher Körper nicht zu erlangen war. Die Darstellung des Natriumsalzes wurde daher auf die oben beschriebene Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Mol. Kobaltkarbonat und 3 Mol. Natriumnitrit versucht. Die tiefbraune, fast schwarze Lösung, die sich nach mehrstündigem Einleiten gebildet hatte, wurde von einem geringen Rückstande abfiltriert, wobei stets eine Menge der aufgelösten salpetrigen Säure entwich, und aus ihr mit sehr viel absolutem Alkohol ein gelber Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und stellte, an der Luft getrocknet, ein mikrokrystallinisches, leichtes, rein gelbes Pulver dar. Es gelang nicht, auf diesem Wege ein ganz reines Produkt zu erhalten. Neben dem gelben Natriumsalz bildet sich noch ein Natriumkobaltinitrit von

anderer Zusammensetzung mit geringerem Natriumgehalt, auf das später zurückzukommen ist, und daher fällt bei Zusatz von Alkohol auch stets das in der Lösung vorhandene überschüssige Natriumnitrit mit aus, wodurch der Natriumgehalt etwas erhöht wird.

Die Analysen des Salzes[1] ergaben die Zusammensetzung:

$$3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3.$$

Berechnet %			Gefunden %	
$3Na_2O$	= 186	23.02	25.48	24.31
Co_2O_3	= 166	20.54 = 14.66 Co	14.57	14.54
$6N_2O_3$	= 456	56.48	56.91	56.70
	808			

Die Firma C. A. F. KAHLBAUM in Berlin bringt ein Präparat „Natriumkobaltidnitrit" in den Handel, über dessen Darstellungsweise keine Auskunft erhalten werden konnte. Das Salz hat deutlich mikrokrystallinische Struktur, eine braungelbe Farbe, wesentlich dunkeler als das oben beschriebene Produkt, und hinterläfst beim Lösen in Wasser einen ziemlich bedeutenden Rückstand, der sich als das entsprechende Kaliumsalz erwies.

Die Analysen des Präparates, bei denen naturgemäfs die Natronbestimmung infolge des Kaligehaltes wesentlich zu hoch ausfielen, zeigten, dafs ihm die Formel zukommt:

$$3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 5^1/_2H_2O.$$

Berechnet %	Gefunden %
$3Na_2O$ = 20·74	[25·21 – 24·93 – 24·54 – 24·77]
Co_2O_3 = 18·51	18·44 – 18·49 – 18·76 – 18·39
$6N_2O_3$ = 50·84	50·55 – 51·39 – 51·25

Um aus diesem technischen Produkt das wasserfreie Natriumsalz zu erhalten, wurde es in möglichst wenig Wasser in der Kälte

[1] Zur Analyse des Natriumsalzes wurde der Körper mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Kobalt nach dem Neutralisieren und Zusatz von Ammonoxalat elektrolytisch abgeschieden. Die vom Kobalt abgegossene Flüssigkeit wurde eingedampft, und das Natrium nach dem Vertreiben der Ammonsalze als Sulfat gewogen.

gelöst, die Lösung vom Rückstande abfiltriert und unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt, bis die Hauptmenge des Natriumsalzes ausgefallen war. Dafs in dieser Verbindung das reine Natriumsalz vorlag, zeigte die Analyse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden		Berechnet für die Formel $3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3$
	g	%	
0·3379	0·1778 N_2SO_4	22·99 Na_2O	23·19 % Na_2O
0·3341	0·1823 N_2SO_4	23·83 „	„ „
0·3094	0·0446 Co	20·29 Co_2O_3	20·54 % Co_2O_3
0·3379	0·0492 „	20·48 „	„ „
0·3341	0·0486 „	20·47 „	„ „

Das Natriumsalz — sowohl das wasserhaltige als auch das wasserfreie — ist sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Entwickelung von Stickoxyd. Besonders charakteristisch ist der gelbe Niederschlag, der in den Lösungen des Natriumsalzes auf Zusatz eines Kaliumsalzes entsteht. Diese Reaktion ist äufserst empfindlich und gestattet noch den Nachweis sehr geringer Mengen von Kali. Andererseits ist sie ein sicheres Kennzeichen, dafs sich ein Kobaltdoppelnitrit vom Typus $3R_2O.Co_2O_3.6N_2O_3$ in einer Lösung befindet. Ammonium-, Baryum- und Bleisalze geben ähnliche Niederschläge der entsprechenden Kobaltnitrite; dagegen fällt auf Zusatz von Silbernitrat der charakteristische Niederschlag von reinem Silbernitrit aus.

Ammoniumkobaltinitrit, $3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Zuerst beobachtet wurde dieser Körper von Gibbs und Genth[1] im Jahre 1856. Erdmann[2] stellte ihn nach Analogie des Kaliumsalzes aus Ammonnitrit und Kobaltchlorür in stark essigsaurer Lösung dar und erteilte ihm (je nach der Oxydationsstufe des Kobalts, die er unentschieden läfst) die Formel:

$$3(NH_4)_2O.2CoO.6N_2O_3 + 3H_2O$$

oder

$$3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 3H_2O,$$

die Braun[3] dann in seiner Weise wie beim Kalisalz umgestaltete.

[1] Gibbs und Genth, *Researches etc.* 1856, 48.
[2] *Journ. pr. Chem.* 97, 385.
[3] *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* (1868) 7, 313.



Das Verhalten und die Eigenschaften des Ammonsalzes sind nach ERDMANN völlig denen des Kalisalzes analog.

In merkwürdigem Widerspruch mit ERDMANN's Angaben steht die Beschreibung S. P. SADTLER's,[1] der zwei Ammonsalze von der Zusammensetzung $Co_2(NO_2)_6 + 4(NH_4)NO_2 + 2H_2O$ und $Co_2(NO_2)_6 + 6(NH_4)NO_2 + 2H_2O$ erhalten haben will. Beide Körper sollen aufserordentlich leicht löslich in Wasser sein. Da SADTLER's Formeln sich auf nur eine einzige Kobaltbestimmung stützen, und da bei der von ihm gewählten Darstellungsart leicht Kobaltamminbasen entstehen können, deren Kobaltgehalt gleichfalls mit seinen Analysen im Einklang ist, so liegt die Vermutung nahe, dafs er die letzteren und nicht ein Ammonkobaltnitrit in Händen gehabt hat.

Man erhält diesen Körper am leichtesten durch Umsetzung einer Lösung von Natriumkobaltinitrit mit Ammoniumchlorid, wobei er sich fast augenblicklich als ein hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver abscheidet. Die einzelnen Kryställchen sind meist zu sehr hübschen und charakteristischen sechsstrahligen Rosetten vereinigt. Allerdings ist der so dargestellte Körper nicht ganz leicht rein zu erhalten, da er, wie aus verschiedenen Analysen hervorging, hartnäckig gröfsere Mengen von Alkali festhält, die auch durch andauerndes Auswaschen nicht zu entfernen sind.

Viel leichter gelingt die Reindarstellung durch Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Ammonnitrit versetzte Suspension von Kobaltkarbonat. Es entwichen zunächst dabei infolge des Ammoniakgehaltes des käuflichen Ammonnitrits gröfsere Mengen von Stickstoff, bald aber fiel das Ammonsalz in den charakteristischen Formen in grofser Menge aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet. Es stellte so ein zartes gelbbraunes Pulver dar.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 1^1/_2H_2O.$$

Berechnet	Gefunden
$3(NH_4)_2O$ = 156 = 19·38 %	19·51 – 19·41 – 19·28 – 19·35
Co_2O_3 = 166 = 20·62 „	21·65 – 21·61 – 21·00 – 21·30
$6N_2O_3$ = 456 = 56·64 „	56·63 – 56·40 – 56·62 – 56·27 – 56·84, Mittel = 56·53
$1^1/_2H_2O$ = 27 = 3·36 „	im Mittel 3·19 % durch Differenz
805	

[1] *Sill. Am. Journ.* (1870) [2] 49.

In kaltem Wasser ist das Ammonsalz mit gelber Farbe etwas löslich. Bei gelindem Erwärmen beginnt diese Lösung jedoch bald sich zu zersetzen. Gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält es sich wie das Kalisalz. In trockenem Zustande ist der Körper sehr beständig und kann monatelang aufbewahrt werden, ohne daſs eine Spur von Zersetzung eintritt.

Gelbes Baryumkobaltinitrit $3BaO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 14H_2O$.

Wie bereits oben beim Natriumsalz angegeben, läſst eine Lösung desselben, mit Baryumchlorid versetzt, sofort — selbst bei ziemlich groſser Verdünnung — einen Niederschlag fallen, der das Baryumkobaltinitrit darstellt. In sehr groſsen Mengen und in reinem Zustand erhält man es jedoch am besten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von 2 Mol. $CoCO_3$ und 3 Mol. $Ba(NO_2)_2$.

Es bildet sich zunächst eine tief braunrote Lösung, welche ein später zu beschreibendes Baryumsalz enthält, und wenn man diese abfiltriert, bevor das ganze Kobaltkarbonat gelöst ist, und in das Filtrat weiter salpetrige Säure einleitet, so beginnt sofort die Ausscheidung des reinen gelben Baryumsalzes. Es wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen des Salzes führen zu der Formel:

$$3BaO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 14H_2O.$$

Berechnet	Gefunden %	im Mittel
$3BaO$ = 459 = 34·44 %	34·44 — 34·64 — 35·49	34·86 %
Co_2O_3 = 166 = 12·45 „	12·94 — 13·18 — 13·47	13·19 „
$6N_2O_3$ = 456 = 34·20 „	34·49 — 33·70 — 33·94 — 33·43	33·89 „
$14H_2O$ = 252 = 18·90 „	Mittel durch Differenz 18·00 %	
1383		

Das Baryumsalz ist nicht so stabil wie die Alkalisalze. Nach kurzer Zeit beginnen die Präparate stets nach salpetriger Säure zu riechen; manche waren schon innerhalb einiger Tage vollständig zersetzt; andere hingegen schienen trotz des Geruches nach N_2O_3 äuſserlich noch vollkommen intakt.

Je nach der Konzentration der Lösungen, aus der es gewonnen ist, bildet das Salz ein gelbes bis gelbbraunes mikrokrystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop scharf ausgebildete sechsseitige Tafeln erkennen läſst. Im Wasser ist das Salz so gut

Kobaltlösungen mit Kaliumnitrit auch dann bildete, wenn aus der Luft Sauerstoff aufgenommen werden konnte.

Dafs ein Ansäuern der Lösung mit Essigsäure die Bildung des Körpers so sehr beschleunigte, erklärte er daraus, dafs die salpetrige Säure eine rapide Oxydation des Kobalts bewirke.

Seine Analysen führten auf die Formel:

$$Co_2O_3.2N_2O_3 + 3(K_2O.N_2O_3) + 2H_2O = 3K_2O.Co_2O_3.5N_2O_3 + 2H_2O.$$

Der Behauptung STROMEYER's, dafs sich in neutraler und saurer Lösung derselbe Körper bilde, trat O. L. ERDMANN entgegen, der eine eingehende Untersuchung über das FISCHER'sche Salz und verwandte Körper ausführte.[1] Er stellte fest, dafs der aus neutralen Lösungen ausfallende gelbe Körper sich ohne Mitwirkung von Sauerstoff bildet, und dafs er mit dem FISCHER'schen Salz nicht identisch ist, dafs ihm vielmehr die Formel $3CoO.3N_2O_3 + 3K_2O.3N_2O_3 + H_2O$ zukommt. Die Anwesenheit von Kobaltoxyd hielt er wegen der Bildungsweise dieses Körpers für ausgeschlossen. STROMEYER's Angaben über die Bildungsweise des FISCHER'schen Salzes in saurer Lösung konnte ERDMANN hingegen bestätigen; doch unterscheidet sich seine Formel von der STROMEYER's durch den Mehrgehalt von 1 Mol. N_2O_3; er formulierte das FISCHER'sche Salz:

$$Co_2O_3.3N_2O_3 + 3K_2O.3N_2O_3 + 3H_2O.$$

Allerdings liefs er die Frage nach der Oxydationsstufe des Kobalts ganz unentschieden und neben dieser Formel stellte er als gleichberechtigt die „Oxydulformel“ $3(CoO.N_2O_3) + 3(K_2O.N_2O_3) + 3H_2O$ auf.

Durch Verwendung von Ammonnitrit an Stelle von Kaliumnitrit gelang es ERDMANN dann, das dem FISCHER'schen Salz analoge Ammoniumkobaltnitrit darzustellen, dem er die entsprechende Formel: $3(NH_4)_2O.3N_2O_3 + Co_2O_3.3N_2O_3 + 3H_2O$ zuschreibt.

Inzwischen hatte das FISCHER'sche Salz die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gelenkt, und seine Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Kobalts und zur Trennung von anderen Metallen[2] wurde vielfach diskutiert, ohne dafs man näher auf seine speziellen Eigenschaften einging. Erst BRAUN,[3] der diesen Körper

[1] *Journ. pr. Chem.* **97**, 385.

[2] Es seien nur genannt: H. ROSE, Chemisch-analytische Beiträge. *Pogg. Ann.* **110**, 411 (Leipzig 1860). GAUHE, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **4**, 53 und derselbe, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **5**, 75.

[3] *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **7**, 313.

gleichfalls zunächst für analytische Zwecke benutzen wollte, machte wieder einen Versuch, seine noch nicht vollkommen aufgeklärte Natur näher zu erforschen. BRAUN's Verdienst ist es besonders, nachgewiesen zu haben, dafs das FISCHER'sche Salz neben Kobaltoxyd und Kali nur salpetrige Säure enthält; auch hat er zuerst auf die grofsen Schwierigkeiten, die die Reindarstellung dieses Körpers verursacht, aufmerksam gemacht. Die Formeln, die BRAUN für die verschiedenen Körper „aus saurer und aus neutraler Lösung" aufstellt, sind aufserordentlich kompliziert[1] und konnten eher dazu dienen, die Ansichten über diese Verbindungen zu verwirren, als sie zu klären. Schon BLOMSTRAND[2] übte an ihnen scharfe Kritik und wies sie als völlig unberechtigt zurück.

Völlige Klarkeit über die Natur des vielumstrittenen FISCHER'schen Salzes brachte endlich SADTLER's im Jahre 1870 erschienene Untersuchung[3] über diesen Körper. SADTLER prüfte noch einmal alle vorausgegangenen Arbeiten und fand die Angaben von ERDMANN, sowohl was die Entstehungsweise als auch was die Zusammensetzung des Körpers anbelangt, bestätigt.

Das FISCHER'sche Salz ist demnach ein Kaliumkobaltnitrit von der Zusammensetzung $3K_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + aq.$ Der Wassergehalt ist nach SADTLER's Angaben von der Darstellungsart abhängig und schwankt zwischen 0 und 4 Molekülen.

Für die Konstitution der Verbindung waren ihm besonders ihre Analogien mit den kurz vorher entdeckten Doppelnitriten des Rhodiums[4] und Iridiums,[5] denen die Zusammensetzung $Rh_2(NO_2)_{12}K_6$ resp. $Jr_2(NO_2)_{12}K_6$ zukommt, mafsgebend. Auch die Ähnlichkeit einiger von GIBBS und GENTH beschriebenen Doppelkobaltcyanide ammoniakalischer Kobaltbasen mit den von ihm dargestellten Doppelkobaltnitriten der gleichen Basen sprachen für die von SADTLER aufgestellte Formel. In derselben Arbeit wurden die dem Kalisalze entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze beschrieben, doch sind die Angaben über diese Körper nicht zuverlässig.

War durch SADTLER die Frage nach der Natur des FISCHER'schen Salzes — wenigstens soweit analytische Hilfsmittel und das geringe vorliegende Vergleichsmaterial es zuliefsen — somit gelöst,

---

[1] Manche enthalten bis 62(!) Atome Kobalt.
[2] *Chemie der Jetztzeit* (1869) S. 417.
[3] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] [2] (1870) **49.**
[4] CLAUS, *Pet. Ac. Bull.* **2,** 185.
[5] LANG, *Königl. Schw. Ac. Abhandl.* (N. F.) **5.**

so fehlte einerseits noch immer die experimentelle Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts, andererseits waren aufser dem Kalisalze keine reinen Körper zur Untersuchung gekommen, und die Formeln der anderen beschriebenen Salze, z. B. des Natriumsalzes, analytisch keineswegs zweifellos festgestellt.

Eine Neuuntersuchung der Kobaltidoppelnitrite erschien daher wünschenswert, insbesondere seitdem durch die WERNER'sche Theorie diese Körperklasse in so nahe Beziehungen zu den Kobaltamminen gebracht ist. Vor allem mufste hierbei zunächst eine neue Darstellungsmethode für die Verbindungen gesucht werden, durch die man anders als nach den bisherigen Verfahren auch die leicht löslichen Salze in reinem Zustande gewinnen konnte. Hierbei zeigte es sich nun, dafs neben der bekannten Reihe der Kobaltdoppelnitrite vom Typus $3R_2O.Co_2O_3.6N_2O_3$ noch verschiedene andere Typen existieren, die sich alle vom Kobaltoxyd ableiten.

I.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Oxydationsstufe des Kobalts.

In den meisten früheren Arbeiten über das FISCHER'sche Salz war die salpetrige Säure entweder nur aus der Differenz (nach vorangehender Wasserbestimmung) berechnet worden, oder aber man ermittelte den Stickstoffgehalt durch Verbrennung nach der DUMAS'schen oder einer ähnlichen Methode. Dies letztere Verfahren litt an dem Übelstand, dafs es nur den Gesamtstickstoff erkennen liefs, aber keine Klarheit darüber brachte, ob etwa neben der salpetrigen Säure noch Salpetersäure vorhanden wäre.

An demselben Fehler leidet die andere gebräuchlichste Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure: die Überführung in Ammoniak durch nascierenden Wasserstoff in alkalischer Lösung.

Die Titration mit Kaliumpermanganat, die eine Bestimmung von N_2O_3 neben N_2O_5 ermöglicht, war deswegen nicht anwendbar, weil

nur dann brauchbare Resultate erzielt werden, wenn die Nitritlösung in überschüssiges Permanganat einfliefst, und wegen der Schwerlöslichkeit der Doppelnitrite ohne weiteres eine solche nicht hergestellt werden konnte.

Dagegen führte eine Modifikation eines von Frankland[1] angegebenen gasanalytischen Verfahrens für die Bestimmung der salpetrigen Säure auch bei diesen teilweise fast unlöslichen Salzen zum Ziel.

Frankland benutzte hierzu die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrite, die in saurer Lösung nach der Gleichung $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ vor sich geht, indem er den freiwerdenden Stickstoff, das doppelte Volumen der im Nitrit enthaltenen Menge, zur Messung brachte.

Für die unlöslichen Kobaltdoppelnitrite war jedoch die von ihm gewählte Apparatanordnung — er arbeitete mit einem dem Lunge'schen Nitrometer ähnlichen Rohr — nicht direkt anwendbar, und wurde daher die folgende Vorrichtung benutzt:

Ein kleiner, ca. 50 ccm fassender Kolben mit sehr weitem Hals war durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen ein bis fast auf den Boden reichendes Knierohr, ein unten umgebogener Hahntrichter und ein gerade unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr eingeführt waren. Ersteres stand mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat, letzteres mit dem in der Elementaranalyse üblichen Azotometer in Verbindung. In diesem Apparat wurde die Bestimmung der salpetrigen Säure folgendermafsen ausgeführt:

Der mit 0.2—0.4 g Substanz beschickte Kolben wurde in ein Stativ eingeklemmt, verschlossen und mit dem Kohlensäureapparat und dem Azotometer verbunden. Darauf wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft vertrieben war, das Azotometer durch Heben der Niveaukugel gefüllt und oben verschlossen, der Unterdruck wieder hergestellt, und die Verbindung zwischen dem Kolben und dem Kipp'schen Apparat durch den Quetschhahn abgesperrt.

Hierauf wurden durch das Trichterrohr einige Kubikcentimeter konzentrierte Harnstofflösung und ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugelassen. Meistenteils begann die Stickstoffentwickelung sofort, sie wurde durch langsames Erwärmen befördert und schliefs-

[1] *Journ. Chem. Soc.* (1888) **53**, 364.

lich durch kräftiges Sieden der Flüssigkeit zu Ende geführt. Die letzten Stickstoffreste wurden durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer übergeführt, bis das Niveau in demselben konstant war. Zur Kontrolle der Methode wurden einige Bestimmungen an einer Natriumnitritlösung, deren Gehalt an N_2O_3 durch Titration ermittelt war, ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Nr.	Angewandte Lösung ccm	Angewandt N_2O_3 g	Gefunden N in ccm	Bei dem Druck in mm	der Temperatur t^0 C.	Gefundene salp. Säure in g	Differenz g
1	20	0·07398	45·5	755	14	0·07313	−0·00085
2	20	0·07398	45·6	754·5	15	0·07290	−0·00108
3	20	0·07398	45·5	756·5	14	0·07327	−0·00071
4	25	0·09247	57·8	756·5	14·5	0·09308	+0·00061
5	25	0·09247	57·5	757	13·5	0·09261	+0·00014
6	25	0·09366	59	756	18·5	0·09512	+0·00146
7	25	0·09366	59·2	744	14	0·09376	+0·00010
8	25	0·09366	57·5	755·5	14	0·09247	−0·00119
9	25	0·09366	58·2	754	13	0·09374	+0·00008

Nachdem diese Versuche bereits längere Zeit beendigt waren, publizierte WERNER[1] eine ähnliche Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure, die sich auf die Wechselzersetzung von Nitriten mit Chlorammonium beim Kochen gründet. Ein gleiches Verfahren war übrigens bereits von ROSENBLADT[2] angewendet worden.

Dieselbe Methode gestattete zugleich eine Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts. Versuche, diese nach einer der bekannten Titrationsmethoden für Superoxyde zu ermitteln,[3] hatten nämlich gezeigt, dafs in saurer Lösung die salpetrige Säure und das Kobaltoxyd sich sofort nach folgenden Gleichungen umsetzt:

$$2K_3Co(NO_2)_6 + 6H_2SO_4 = Co_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 12HNO_2.$$

$$Co_2(SO_4)_3 + 12HNO_2 + H_2O = 2CoSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 + 11HNO_2.$$

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 36.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2531.

[3] Für die ausführlichere Beschreibung der Versuche vergl. die Inaugural-Dissertation von J. KOPPEL.

Die angesäuerten Lösungen enthielten also kein Kobaltsesquioxyd mehr, dafür war aber ein Teil der salpetrigen Säure zu Salpetersäure oxydiert. Konnte demgemäfs in den sauren Lösungen der Oxydationsgrad des Kobalts titrimetrisch nicht mehr festgestellt werden, so konnte andererseits durch die Harnstoffmethode nur ein Bruchteil des nach dem DUMAS'schen Verfahren zu ermittelnden Gesamtstickstoffes gefunden werden, da die gebildete Salpetersäure mit Harnstoff nicht reagiert. Aus dieser Differenz mufste sich nun leicht die Oxydationsstufe des Kobalts berechnen lassen, da jedes durch die Harnstoffmethode nicht angezeigte Molekül N_2O_3 2 Atomen aktiven Sauerstoffes entsprechen mufste. Aus dem Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu der in der Verbindung enthaltenen Kobaltmenge ergab sich die Oxydationsstufe des Kobalts. Natürlich war vorher festzustellen, ob die zu untersuchende Verbindung nicht an und für sich schon Salpetersäure enthielt, was nach Entfernung des Kobalts durch Natronlauge leicht zu bewerkstelligen war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse bestätigen die Brauchbarkeit der Methode für diesen Zweck, und zeigen, dafs sämtliche dort angegebenen Doppelnitrite Verbindungen des Kobaltsesquioxyds Co_2O_3 sind.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Formel des untersuchten Körpers	N_2O_3 durch Verbrennung gefunden %	N_2O_3 nach der Harnstoffmethode gefunden %	Differenz II—III	Aktiver Sauerstoff %	Prozente Kobalt	Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zum Kobalt
$3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 5^1/_2H_2O$	51·39	46·98	4·41	1·86	13·20	0·116 : 0·223 = 1:2
$3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 1^1/_2H_2O$	56·84	51·91	4·93	2·07	14·93	0·129 : 0·253 = 1:2
$3BaO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 14H_2O$	33·66	30·68	2·98	1·25	9·20	0·0781 : 0·156 = 1:2
$3PbO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 12H_2O$	30·14	27·50	2·64	1·11	8·00	0·0693 : 0·135 = 1:2

II.

Kobaltoxydnitrite.

Von den Kobaltoxyddoppelnitriten ist bisher nur das Kalisalz, dessen Geschichte in der Einleitung gegeben ist, genauer untersucht worden. Aufserdem ist noch ein Ammonsalz, ein Natriumsalz sowie ein Bleikaliumdoppelsalz beschrieben, doch sind

Dieser Körper bildet schöne, 0·5 mm lange, granatrote Krystalle, die wie alle roten Kobaltnitrite unter dem Mikroskop einen merkwürdigen grauvioletten Reflex zeigen.

Nach dem Auskrystallisieren ist er in Wasser nicht leicht wieder löslich. Steht seine Lösung längere Zeit an der Luft, so kann das Baryumnitrit vollständig oxydiert werden, und nebenbei bildet sich ein basisches Kobaltnitrit,[1] das in absolutem Alkohol leicht löslich ist und so von dem Baryumnitrat leicht getrennt werden kann.

Rotes Strontiumsalz, $2SrO.Co_2O_3.4N_2O_3 + 11H_2O$.

In eine gut gemischte Suspension von 1 Mol. Kobaltkarbonat und 1 Mol. Strontiumkarbonat wurde salpetrige Säure bis zur völligen Lösung eingeleitet. Ein übermäfsig langes Einleiten schadet — im Gegensatz zum Baryumsalz — nichts, da die dem gelben Baryumsalz entsprechende Verbindung, die offenbar weit löslicher ist, sich nicht ausscheidet. Die Lösung blieb wochenlang über Schwefelsäure stehen und setzte schliefslich kleine granatrote Kryställchen ab, die zwischen Fliefspapier getrocknet wurden. In einigen Fällen war wie beim Baryumsalz eine Oxydation eingetreten. Es hatte sich Strontiumnitrat und ein basisches Kobaltnitrat gebildet, welch letzteres sich durch absoluten Alkohol extrahieren liefs.

Die Analysen ergaben für dieses Salz die Formel:

$$2SrO.Co_2O_3.4N_2O_3 + 11H_2O.$$

	Berechnet %	Gefunden %	
$2SrO$	= 207 = 23·66	23·40	—
Co_2O_3	= 166 = 18·97	18·49	18·86
$4N_2O_3$	= 304 = 34·74	35·37	35·42
$11H_2O$	= 198 = 22·63	—	—

In seinen Eigenschaften ist dieser Körper dem entsprechenden Baryumsalz sehr ähnlich; nur ist seine Neigung, sich zu oxydieren, erheblich gröfser.

Ein diesen Körpern in der Zusammensetzung entsprechendes Calciumsalz scheint auch existenzfähig zu sein, konnte aber wegen seiner sehr grofsen Löslichkeit nicht analysenrein dargestellt werden.

[1] Vergl. S. 57.

3. Verbindungen der Zusammensetzung $2R''O.Co_2O_3.3N_2O_3 + xH_2O$.

Zinkkobaltinitrit.

Durch Umsetzung der Lösung des roten Natriumkobaltinitrits mit Zinkchlorid und langsames Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure wurden sehr schöne, kleine Krystalle einer Zinkkobaltverbindung gewonnen, die allerdings stets durch Beimengungen verunreinigt waren. Ganz rein erhält man diese Verbindung, wenn man Kobaltkarbonat und Zinkoxyd in der angegebenen Weise mit N_2O_3 behandelt. Man arbeitet am besten zunächst mit viel Wasser und läfst dann die erhaltene verdünnte rotbraune Lösung langsam an der Luft verdunsten; die Anwendung von Wärme ist dabei ausgeschlossen. Nachdem die Flüssigkeit sirupös geworden, beginnt die Ausscheidung tiefroter, fast schwarzer Krystalle in grofser Menge. Dieselben, bisweilen ca. 5 mm grofs, sind sehr scharf ausgebildet, sie gehören augenscheinlich dem monoklinen System an; aufser den Pyramiden konnten keine anderen Flächen an ihnen beobachtet werden.

Die Analyse dieser Verbindung machte aufserordentliche Schwierigkeiten, da keine der bekannten Methoden eine genaue Trennung von Zink und Kobalt zuläfst. Weder durch Nitroso-β-naphtol, noch durch Kaliumnitrit, noch durch Brom in essigsaurer Lösung liefs sich eine ganz quantitative Scheidung der beiden Metalle herbeiführen. Es bleibt stets eine gewisse Menge von Kobalt im Zink, während umgekehrt der ausgefällte Niederschlag stets Zink enthält. Zahlreiche, nach diesen Methoden ausgeführte Analysen, gaben keine auch nur einigermafsen befriedigende Resultate. Auch die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen elektrolytischen Trennungsverfahren versagten vollkommen. Es hat dies wohl hauptsächlich seinen Grund darin, dafs alle diese Methoden für Zink und Nickel ausgearbeitet sind und dann einfach analog auf das Kobalt übertragen wurden, bei dem sie aber, da dieses Metall in seinem Verhalten oft wesentlich von Nickel abweicht, nicht anwendbar sind. Die relativ besten Resultate gab noch die Abscheidung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus einer mit geringen Mengen Schwefelsäure versetzten essigsauren Lösung. Auf diesem Wege war es wenigstens möglich, die Formel für das Zinksalz festzustellen, wenn auch die Analysenwerte mit den theoretischen nur angenähert übereinstimmen. Auch durch eine wiederholte Fällung des Schwefelzinks konnten die Resultate nicht verbessert werden.

Aus den Analysen ergiebt sich für das Zinksalz die Formel:

$$2ZnO.Co_2O_3.3N_2O_3 + 11H_2O.$$

Berechnet %	Gefunden %
$2ZnO$ = 162 = 21·49	21·71 — 19·87 — 23·52 — 23·53 — 23·65
Co_2O_3 = 166 = 22·02	23·04 — 22·61 — 23·77
$3N_2O_3$ = 228 = 30·24	30·26 — 29·93 — 29·37
$11H_2O$ = 198 = —	
754	
Zn + Co = 32·89	32·95 — 33·27 — 32·85

In einer ziemlich verdünnten, schwach essigsauren Lösung bringen Kalisalze nach einiger Zeit einen Niederschlag von Fischers Salz hervor, indem eine molekulare Umlagerung stattfindet. Ammonsalze geben ebenfalls eine Fällung von Ammonkobaltinitrit in den charakteristischen Rosetten. Durch Zusatz von Silbernitrat zu einer konz. Lösung des Salzes entsteht ein Niederschlag von

Silberkobaltinitrit, $2Ag_2O.Co_2O_3.3N_2O_3 + 3H_2O$.

Die Verbindung ist graubraun gefärbt und mikrokrystallinisch. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

$$2Ag_2O.Co_2O_3.3N_2O_3 + 3H_2O.$$

Berechnet %	Gefunden %		
$2Ag_2O$ = 464 = 50·88	50·57	—	49·84
Co_2O_3 = 166 = 18·20	18·47	—	18·41
$3N_2O_3$ = 228 = 25·00	—	25·07	—
$3H_2O$ = 54 = 5·92	Durch Differenz 5·89		
912			

In Wasser ist dieser Körper sehr schwer löslich; beim Kochen scheint er zunächst in Lösung zu gehen, doch zersetzt er sich hierbei, denn beim Erkalten der Lösung scheiden sich die charakteristischen Nadeln von Silbernitrit in grofsen Mengen aus.

Ein dem Silbersalz analoges Bleisalz konnte durch Umsetzung des Zinksalzes mit Bleiacetat nicht erhalten werden. Es entsteht hierbei schliefslich nach Bildung verschiedener schlecht charakterisierter und daher nicht isolierbarer Zwischenprodukte ein sehr basisches Bleikobaltinitrit.

Kobaltokobaltinitrit.

I. Durch Zersetzung von Baryumnitrit mit Kobaltsulfat erhielt HAMPE[1] eine dunkelweinrote Lösung, die eine blätterige, rote Krystallmasse, ein Gemisch von Kobalto- und Kobaltinitrit, absetzte. Beim Erwärmen der Lösung schied sich ein sehr basisches Kobaltinitrit aus. LANG[2] konnte auf dieselbe Weise kein Kobaltonitrit, sondern nur kleine schwarzbraune Krystalle eines sehr basischen Kobaltinitrits erhalten.

Wie schon oben erwähnt, erhält man zuweilen bei der freiwilligen Oxydation des roten Baryumkobaltinitrits ein baryumfreies Produkt, das in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich ist und nach dem Verdunsten des letzteren als ein amorphes, rotbraunes Pulver zurückbleibt. Die Analyse dieses Körpers liefs erkennen, dafs er ein sehr basisches Kobaltinitrit darstellt.

II. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von Kobaltkarbonat wurde eine braune Lösung erhalten, aus der sich beim Verdunsten des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur kleine, fast schwarze Kryställchen absetzten, die jedoch bisweilen mit hellrot gefärbtem Kobaltnitrat verunreinigt waren. Die Analysen reiner Präparate führten zu folgenden Resultaten:

a. Kobaltbestimmungen.

0·3897 g Subst. gab 0·1174 g Co = 30·13 % Co
0·2731 „ „ „ 0·0822 „ Co = 30·02 % Co.

b. Stickstoffbestimmungen.

Angewandte Substanz g	Gefunden N ccm	Druck mm	t^0	D % N_2O_3	K % N_2O_3	Angewandte Methode
1. 0·4603	45·7	769	19	—	31·58	Verbrennung.
2. 0·5360	53·7	770·5	20·5	—	31·67	„
3. 0·3658	53·5	762·5	24·5	22·45	—	Harnstoffmethode.
4. 0·3144	45·9	761	23	22·53	—	„
5. 0·1311	—	—	—	—	24·49	Titration mit $KMnO_4$.[3]
6. 0·1310	—	—	—	—	23·83	„ „

[1] *Ann. Chem.* (1863) 125, 334.

[2] *K. Vet. Handl. Journ.* 1860; im Auszug von RAMMELSBERG in *Pogg. Ann.* 118, 282.

[3] Zur mafsanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure wurde eine abgewogene Menge des Körpers im Mefskolben durch KOH zersetzt, die Lösung

Aus diesen verschiedenen Bestimmungen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Von dem Gesamtstickstoff (durch Verbrennung gefunden) sind nur $^3/_4$ als N_2O_3 (durch Permanganat ermittelt), der Rest ist als Salpetersäure vorhanden.

2. Aus der geringen Differenz der durch die Titration und der nach der Harnstoffmethode gefundenen Menge der salpetrigen Säure folgt, dafs nur ein Bruchteil des Kobalts als Oxyd vorhanden ist, da für den Fall, dafs alles Kobalt als Oxyd vorhanden wäre, der wegen der Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_5 nicht angezeigte Teil von N_2O_3 weit beträchtlicher hätte sein müssen.

Unter Berücksichtigung all dieser etwas komplizierten Verhältnisse läfst sich für die vorliegende Verbindung die folgende Formel aufstellen:

$$3CoO.Co_2O_3.3N_2O_3.N_2O_5 + 14H_2O.$$

Berechnet %			Gefunden %		
Co_2O_3	= 166	= 16·96	16·98	—	16·91
$3CoO$	= 225	= 22·98	22·98	—	22·95
$3N_2O_3$	= 228	= 23·29	23·83	—	24·49
N_2O_5	= 108	= 11·03	—	10·37	—
$14H_2O$	= 252	= 25·74	—	25·37	—
	979				
8N	= 112	= 11·44	11·63	—	11·67

Die zutreffendste Auffassung dürfte wohl die durch die Formel

$$2CoO.Co_2O_3.3N_2O_3 + Co(NO_3)_2 + 14H_2O$$

ausgedrückte sein. Es läge demnach dann eine dem beschriebenen Zink- und Silbersalz analoge Kobaltoxydulverbindung vor, die mit 1 Mol. Kobaltnitrat zusammenkrystallisiert. Um diese Anschauung zu bestätigen, wurde eine Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat umgesetzt, wobei thatsächlich das oben beschriebene Silbersalz, wenn auch nicht ganz analysenrein ausfiel. Dem Stammkörper kommt mithin die Zusammensetzung

$$2CoO.Co_2O_3.3N_2O_3 + xH_2O$$

zu. Ob das Molekül Kobaltnitrat ein integrierender Bestandteil der

---

bis zur Marke verdünnt und sodann durch ein trockenes Filter in eine trockene Bürette filtriert. Eine gemessene Menge stark saurer Permanganatlösung wurde sodann mit der Nitritlösung auf farblos titriert.

Verbindung ist oder nur eine zufällige Beimengung der untersuchten, nicht umkrystallisierbaren Präparate, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

4. Die Konstitution der Kobaltidoppelnitrite.

Die sämtlichen, in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verbindungen sind, wie in jedem Einzelfall analytisch nachgewiesen wurde, Verbindungen des Kobaltsesquioxyds. Ihrer molekularen Zusammensetzung nach lassen sich drei verschiedene Typen unterscheiden:

1. $3R_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + x\,aq.$
2. $2R_2O.Co_2O_3.4N_2O_3 + x\,aq.$
3. $2R_2O.Co_2O_3.3N_2O_3 + x\,aq.$

Es ist nicht möglich, zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen die sonst zu diesem Zwecke benutzten physikalisch-chemischen Methoden anzuwenden, da die Körper zum Teil ganz unlöslich, zum Teil nachdem sie auskrystallisiert, nicht unzersetzt wieder in Lösung zu bringen sind, zum Teil aber auch doch nicht so rein, wie es für diese Messungen erforderlich ist, erhalten werden können. — Nichtsdestoweniger läfst sich mit Bestimmtheit nachweisen, dafs in ihnen nicht einfache Doppelsalze, sondern „komplexe Verbindungen" vorliegen. Diese Annahme wurde schon früher von den bis dahin dargestellten Verbindungen der einzig bekannten ersten Reihe gemacht; sie wird gestützt durch die Thatsache, dafs bei der Umsetzung, z. B. des Natriumsalzes mit Metallsalzen, sich nicht beliebige Metallnitrite bilden, sondern dafs wiederum wohlcharakterisierte Metallkobaltinitrite entstehen. Bei dieser Umsetzung sind also die Reaktionen der salpetrigen Säure zum Teil verdeckt und auch die Reaktionen des Kobaltoxydes sind zum mindesten teilweise verändert. Die einfachen Salze des Kobaltsesquioxydes sind nämlich aufserordentlich unbeständige Verbindungen, während in den vorliegenden Körpern diese Oxydationsstufe des Kobalts ebenso wie in den zahlreichen Kobaltamminen von relativ grofser Stabilität ist. Es bedarf sogar in manchen Fällen erst des Erhitzens mit Mineralsäuren, um diese Körper zu zerstören.

Dies Verhalten der Nitrite hat A. Werner[1] Veranlassung gegeben, theoretisch den Zusammenhang zwischen den Doppelnitriten und Kobaltamminen zu konstruieren und eine Reihe zu bilden, deren

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **3**, 267 ff.

Endglieder einerseits die Kobalthexammine $Co(NH_3)_6S_3'$, andererseits die Doppelnitrite $Co(NO_2)_6M_3'$ sind. Will man den Anschauungen dieser für die Systematik der Metallammine unzweifelhaft sehr wichtigen Theorie folgend, auch die vorliegenden neuen Salzreihen analog auffassen, wie es WERNER für die Hexanitritokobaltisauren Salze[1] $Co(NO_2)_6M'_3$ der ersten Reihe gethan, so mufs man folgende Punkte der WERNER'schen Theorie berücksichtigen. Um das Kobaltatom sind in „der ersten Sphäre" sechs entweder gesättigte Moleküle wie H_2O oder NH_3, oder ungesättigte Radikale, wie NO_2, gelagert, die mit dem Kobaltatom zusammen das komplexe Metallradikal bilden. Die Valenz[2] des komplexen Metallradikals ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenzen der in der ersten Sphäre befindlichen ungesättigten Radikale, dagegen unbeeinflufst von den gesättigten Molekülkomplexen.

Demgemäfs käme den drei Salzreihen der Kobaltinitrite die Konstitution zu

$$1.\ \left(Co(NO_2)_6\right)M'_3. \quad 2.\ \left(Co{(NO_2)_4 \atop X_2}\right)M'_1. \quad 3.\ \left(Co{(NO_2)_3 \atop X_3}\right).$$

Mit X seien hier vorläufig die noch unbekannten Atomgruppen bezeichnet, die, neben den NO_2-Gruppen in der „ersten Sphäre" stehend, das komplexe Radikal bilden. Ob bei den untersuchten Verbindungen etwa fester gebundene Wassermoleküle diese Stellen einnehmen, liefs sich, wie erwähnt, bei der aufserordentlichen Labilität der Körper experimentell nicht ermitteln. Da aber die Verbindungen aufser den Metallen, salpetriger Säure und Wasser keine anderen Bestandteile enthalten, so wäre zunächst a priori nur anzunehmen, dafs Wassermoleküle diese Funktion haben.

Alsdann müfste nach obiger Annahme das negative Radikal in der zweiten Verbindungsklasse einwertig, in der dritten nullwertig sein, d. h. hier würden nicht dissoziierende Verbindungen vorliegen. Auch das liefs sich experimentell wegen der Unlöslichkeit und Zersetzlichkeit der Körper nicht untersuchen. Die Körper der zweiten Reihe enthielten nun aber im Verbindungsmolekül neben einem Kobaltatom je zwei einwertige bezw. ein zweiwertiges Metallatom, ebenso die Verbindungen der dritten Reihe. Diese Ergebnisse stehen

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 27.
[2] *Z. anorg. Chem.* **3**, 325.

also mit den Forderungen der WERNER'schen Theorie nicht direkt im Einklange, man müfste denn annehmen, dafs in der zweiten Reihe ein einwertiges Metallatom, in der dritten zwei einwertige bezw. die äquivalente Zahl zweiwertiger in die erste Sphäre rückten und nicht mehr dissoziierten, so dafs den Körpern die Konstitution zukäme

$$2.\ \left(\begin{matrix}(NO_2)_4 \\ Co\,M' \\ H_2O\end{matrix}\right)M'. \qquad 3.\ \left(\begin{matrix}(NO_2)_3 \\ Co\,M'_2 \\ H_2O\end{matrix}\right).$$

Ob diese Annahme überhaupt möglich ist, erscheint zweifelhaft, soll aber hier nicht diskutiert werden. Es sollte nur objektiv für diese, den von WERNER selbst in seine Theorie eingeordneten Kobaltihexanitriten nahe verwandten, Körper, die aus der Koordinationslehre zu ziehenden Folgerungen erörtert werden.

Nach der älteren Valenzlehre lassen sich die Verbindungen jedenfalls leicht in einer ihren Eigenschaften und Bildungsweise entsprechenden Weise erklären. Es ist als erwiesen zu betrachten, dafs allen Verbindungen das dreiwertige Kobalt zu Grunde liegt, und dafs die Körper der zweiten und dritten Reihe basischere Verbindungen sind, als die der ersten Reihe.

Nimmt man nun an, dafs in diesen Körpern die dreibasische salpetrige Säure enthalten ist, eine Annahme, die schon längst bei anderen basischen Nitriten, besonders bei den interessanten Bleinitriten[1] gemacht ist, so ergeben sich für die drei Reihen der Kobaltdoppelnitrite die folgenden Konstitutionsformeln:

$$\text{I.} \qquad Co\equiv\left(ON{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}NOR'\right)_3$$

$$\text{II.} \qquad Co\begin{matrix}-OH \\ =\left(ON{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}N-OR'\right)_2\end{matrix}$$

oder das Doppelte unter Austritt von Wasser.

$$\text{III.} \qquad Co\begin{matrix}-ON{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \\ -ON{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \\ -ON{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix}{>}R''.$$

Die Gruppe $HO-N{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}N-OH$ ist durch Anhydridbildung aus zwei Mol. $N(OH)_3$ entstanden zu denken; sie hat verwandte

[1] GRAHAM OTTO, *Lehrbuch der anorg. Chem.* 3, 1200. PETERS, *Z. anorg. Chem.* 11, 116.

Gebilde in der den organischen Azoxyverbindungen angehörigen Stickstoffgruppe —N—N— (mit O-Brücke) und in den Molekülkomplexen ≡N<(O)(O)>N≡, die Raschig[1] in seiner Sulfazotinsäure annimmt. Überall wirken solche Gruppen als gelbe Chromophore und auch in dem vorliegenden Falle liefse sich die gelbe Farbe der Körper der ersten Reihe darauf zurückführen.

Auch die Übergänge der zweiten Reihe in die erste, wie sie z. B. beim Natrium- und Baryumsalz experimentell verfolgt werden konnten, lassen sich durch die angegebenen Formeln leicht erklären. Es bilden sich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf $CoCO_3$ zunächst die säureärmeren Verbindungen, und diese gehen durch einen Überschufs von HNO_2 und Metallnitrit in die der ersten Reihe über.

Die Tendenz zur Bildung der verschiedenen Reihen der Doppelnitrite variiert beträchtlich mit der Stärke der in das Molekül eintretenden Basis. So ist z. B. kein Anzeichen vorhanden, dafs die Alkalimetalle Verbindungen vom dritten Typus geben, während beim Zink nur Verbindungen der letzteren Art entstehen.

Ähnliche Konstitutionsformeln, wie die hier gegebenen, hat bereits Blomstrand[2] aufgestellt; doch fehlt für die von ihm gewählte viergliedrige Stickstoffkette jede Analogie und die nur durch Sauerstoff vermittelte Bindung zwischen Kobalt und Kalium scheint nach den modernen Anschauungen kaum noch haltbar. Dagegen teilt auch Jörgensen,[3] der erfolgreichste Untersucher der Metallamminbasen, dem Fischer'schen Salze die oben angegebene Konstitutionsformel zu.

5. Übergänge der Kobaltinitrite in die Kobaltammine.

Zuerst durch die umfassenden Experimentaluntersuchungen Jörgensen's, dann, wie schon oben erwähnt, durch A. Werner, wurde auf die nahen Beziehungen bezw. sogar die eigentliche Zugehörigkeit der Kobaltinitrite zu den Kobaltamminbasen hingewiesen.

In der Reihe, deren Anfangsglied die Kobaltihexanitrite bilden,

---

[1] *Lieb. Ann.* **241**, 236.
[2] *Chemie der Jetztzeit* **1869**, 415.
[3] *Z. anorg. Chem.* **5**, 156.

1. $Co(NO_2)_6M'_3$
2. $Co(NH_3)_2(NO_4)_4M'$
3. $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$
4. $Co(NH_3)_4(NO_2)_2S'$
5. $Co(NH_3)_5NO_2S'_2$
6. $Co(NH_3)_6S'_3$

fehlt nur das theoretisch mögliche zweite Glied, eine zweibasische Säure, ein Kobaltimonamminnitrit. In der Hoffnung, diese schon vielfach gesuchte Verbindung vielleicht aus den bisher noch unbekannt gewesenen Kobaltinitriten erhalten zu können, wurden eine grofse Anzahl der verschiedensten Versuche ausgeführt, die, da nur negative Resultate erzielt wurden, hier nicht weiter beschrieben werden sollen.[1] Aus rotem Kobaltinatriumtetranitrit wurde z. B. durch Einwirkung von neutralem Ammoniumnitrit[2] in der Hauptsache Ammoniumkobaltidiamminnitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4NH_4$ erhalten, anstatt, dafs die Reaktion, wie erwartet wurde, etwa nach der Gleichung

$$CoOH(NO_2)_4Na_2 + NH_4NO_2 = Co(NH_3)(NO_2)_5Na + H_2O$$

zu einem Monamminnitrit geführt hätte.

Auch vorsichtige Reduktionsversuche, die sowohl mit den Kobaltihexanitriten wie mit den Tetranitriten ausgeführt wurden — es wurden die Reduktionen in neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen vorgenommen und unter anderem als Reduktionsmittel Hydroxylamin, Phenylhydrazin, amalgamiertes Aluminium verwendet — führten stets nur zu Diamminnitrit, bisweilen auch zum Kobaltitriaminnitrit $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$.

III. Die Kobaltnitrocyanverbindungen.

Die analoge Zusammensetzung der Kobaltinitrite mit den Kobalticyaniden hat schon wiederholt Veranlassung gegeben, Verbindungsglieder zwischen diesen beiden Körpergruppen aufzusuchen, um so mehr, als bei dem dem Kobalt so ähnlichen Eisen in den Nitroprussidverbindungen schon längst beständige Körper bekannt sind, die Cyangruppen und Stickstoffsauerstoffgruppen zugleich in sich vereinigen. Die Existenz derartiger Verbindungen beim Kobalt

---

[1] Ausführliche Angaben darüber sind zu finden in der oben citierten Inaugural-Dissertation von J. Koppel, S. 50—59.

[2] Dargestellt nach Sörensen, *Z. anorg. Chem.* 7, 33.

war durch eine Beobachtung von BRAUN[1] sehr wahrscheinlich gemacht worden, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf cyankalihaltige Kobaltsalzlösung sehr intensiv rote Färbungen erhielt, die er zum analytischen Nachweis des Kobalts verwenden wollte. Eine charakterisierte feste Verbindung dieser Art hat er nicht isoliert. In neuester Zeit haben C. LORING JACKSON und A. M. COMEY[2] versucht, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kobaltcyankalium nitrierte Verbindungen zu erhalten, doch gelang es ihnen nur, Cyanide von sehr komplexer Zusammensetzung darzustellen.

Die vorliegenden Versuche, welche dieselben Zwecke verfolgten, wurden nach zwei Richtungen hin unternommen. Zunächst wurde die Einwirkung von Cyaniden auf die Doppelkobaltnitrite untersucht, und sodann die Reaktion zwischen Kobaltcyankalium und salpetriger Säure genauer verfolgt.

Es mag im voraus bemerkt werden, dafs es bei beiden Versuchsreihen gelungen ist, charakteristische Nitrocyanverbindungen darzustellen, dafs es aber zum Teil infolge ihrer leichten Löslichkeit, zum Teil infolge ihrer Zersetzlichkeit und der Unmöglichkeit, die Körper zu reinigen, in manchen Fällen nicht geglückt ist, auch die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindungen definitiv festzustellen. Die Untersuchung derselben, die mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft ist, wird fortgesetzt.

1. Einwirkung von Alkalicyaniden auf Doppelkobaltnitrite.

a. Cyankali und Kaliumkobaltihexanitrit.

BRAUN[3] giebt an, dafs Cyankali auf FISCHER'sches Salz nicht einwirkt. Diese Angabe ist nicht richtig; denn trägt man in eine konzentrierte, auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von Cyankali in kleinen Anteilen das Salz ein, so löst es sich in ziemlich beträchtlicher Menge unter stürmischer Gasentwickelung (Stickstoff oder Stickoxydul; kein höheres Oxyd) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Filtriert man diese von dem schliefslich nicht mehr gelösten Teil des Salzes ab und läfst erkalten, so scheiden sich eine Menge schwachgelblich weifser Krystallnadeln ab, die sich beim 48stündigen Stehen

[1] *Journ. pr. Chem.* (1864) **91**, 107 und *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* (1864) **3**, 46.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1020.
[3] *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **7**, 313.

noch stark vermehrten. Die Mutterlauge wurde abgegossen und die Krystalle getrocknet. Sie erwiesen sich als Kobaltikaliumcyanid. Aus der Mutterlauge, die noch sehr grofse Mengen von salpetriger Säure enthielt, setzte sich noch mehr von diesem Körper ab, doch mischten sich ihm bald kleine, intensiv gelbe Krystalle bei, die jedoch nicht zu isolieren waren und auch nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge gewonnen werden konnten. Das Ammonkobaltinitrit und das Baryumkobaltinitrit verhielten sich wie das Kaliumsalz.

b. Natriumcyanid und Natriumkobaltitetranitrit.

Wurde eine konzentrierte Lösung des roten Natriumsalzes $Co \overset{/OH}{\equiv} (NO_2)_4Na_2$ mit festem Natriumcyanid in kleinen Portionen versetzt, so trat starke Erwärmung auf, so dafs das Gefäfs gekühlt werden mufste. Nachdem schon beträchtliche Mengen des Cyanides gelöst waren, schlug bei weiterem Zusatz die tief rotschwarze Farbe der Lösung in Gelbbraun um. Nach einiger Zeit begann eine Ausscheidung von mikroskopischen, gut ausgebildeten verfilzten Nadeln, die so leicht in Wasser löslich sind, dafs sie sich nur aus ganz konzentrierten Lösungen abscheiden. Sie wurden abgesaugt, konnten jedoch nicht ausgewaschen werden, da ein Tropfen Wasser sofort die ganze Masse zum Zerfliefsen bringt. Nach dem Trocknen auf Thon bilden sie eine braungraue, seidenglänzende Masse. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein gröfserer Mengen salpetriger Säure neben Cyan; aufserdem noch Kobalt und Alkali. Die quantitative Analyse führte zu der Formel:

$$Na_6Co_4(NO_2)(CN)_{10} + 11\,H_2O.$$

Berechnet %	Gefunden %
Co = 236 = 26·88	26·06
Na = 138 = 15·72	15·89
N = 154 = 17·54	17·36
C = 120 = 13·67	13·90
H = 22 = 2·50	2·93
O = 208 = 23·69	durch Differenz 23·86
878	

Wird der Körper auf dem Platinblech oder im Reagenzrohr erhitzt, so explodiert er mit zischendem Geräusch. Die Explosion

unterbleibt jedoch, wenn er gründlich mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt erhitzt wird, eine Beobachtung, die von Wichtigkeit für die Analyse[1] war. Die Fähigkeit zu explodieren ist deswegen besonders interessant, weil ein von HOFMANN dargestelltes Doppelsalz[2] $KNO_2 + KCN$ dieselbe Eigenschaft in hohem Grade zeigt.

Über die Konstitution des Körpers Angaben zu machen, ist zunächst noch nicht möglich. Die sehr ähnliche Formel, die die Nitrosogruppe statt der Nitrogruppe enthält: $Co_4Na_6(NO)(CN)_{10} + 12H_2O$, deren Wasserstoffgehalt noch besser mit dem gefundenen übereinstimmen würde, ist deswegen nicht angenommen, weil durch Säuren sofort rote Dämpfe entwickelt werden.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung schieden sich gröfsere Mengen gelblichweifser Krystalle aus, die nach der Analyse der Hauptsache nach aus Natriumnitrit bestehen; doch enthalten sie, wie aus ihrer Explosibilität hervorgeht, noch gewisse Mengen des Kobaltnatriumnitrocyanids.

Verwendet man statt des Natriumcyanids das Kaliumcyanid, so verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise. Die Flüssigkeit erhitzt sich sehr stark, wird heller und scheidet bald einen Niederschlag aus, der zunächst braungrün erscheint, beim fortgesetzten Zusatz von KCN jedoch bald intensiv grasgrün wird. Er wurde abgesaugt, erwies sich aber unter dem Mikroskop als völlig inhomogen. In überschüssigem Cyankali ist er mit intensiv roter Farbe löslich, wobei vorübergehend geringe Mengen von Kobaltocyankalium, kenntlich an der violetten Farbe, gebildet werden. Schliefslich enthält die Lösung der Hauptsache nach Kobalticyankali. Beim Erhitzen explodiert der grüne Körper ebenso wie die soeben beschriebene Natriumverbindung. Es gelang nicht, analysenreine Substanz zu isolieren.

---

[1] Die Analyse der hier und im folgenden beschriebenen Nitrocyanverbindungen wurde folgendermafsen ausgeführt: Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse nach dem Mischen mit CuO und $PbCrO_4$ bestimmt — Stickstoff nach DUMAS. Zur Kobalt- und Basisbestimmung wurde die in einer Porzellanschale befindliche Substanz zunächst mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt und bis zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft, sodann noch mit 5—10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und auf dem Finkenerturm vorsichtig erhitzt, bis der gröfste Teil der Säure verflüchtigt war. (Bei Mangel an Schwefelsäure tritt regelmäfsig eine Kohlenabscheidung ein, die durch viel H_2SO_4 zu verhindern ist.) Je nach der Basis wurde dann zunächst diese (z. B. Ag durch HCl) oder bei Alkalien das Kobalt elektrolytisch gefällt.

[2] *Z. anorg. Chem.* **10**, 259.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kobaltokaliumcyanid.

Die oben angeführte Reaktion auf Kobalt, die nach BRAUN noch für die kleinsten Mengen Kobalt sichere Resultate giebt, ist durchaus nicht zuverlässig. Verschiedene Versuche, die Reaktion auszuführen, mifslangen; sie tritt nur dann ein, wenn man durch starkes Kühlen die Umwandlung des zunächst gebildeten Kobaltocyankalis in Kobalticyankali verhindert. Dafs nur das erstere mit salpetriger Säure charakteristisch reagiert, hatte schon PAPASOGLI[1] beobachtet.

Um diese Reaktion genauer zu verfolgen, bezw. den dabei vermutlich auftretenden „Nitrocyankörper" zu isolieren, wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Kobaltocyankalium untersucht. Der letztere Körper wurde auf die folgende Weise gewonnen: Eine möglichst konzentrierte Lösung von Kobaltchlorür, in einer Eiskochsalzmischung von ungefähr -10^0 gekühlt, wurde in ganz kleinen Anteilen mit der für die Bildung von $K_4Co(CN)_6$ berechneten Cyankalimenge in ganz konzentrierter eiskalter Lösung versetzt. Es mufs dafür gesorgt werden, dafs die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 0^0 steigt. Nachdem die ganze Menge des Cyankaliums zugesetzt ist, hat sich bei genügender Konzentration der Lösungen schliefslich das Kobaltocyankali in kleinen, schön violetten Krystallblättchen abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, und in Flaschen, die vorher mit Wasserstoff gefüllt waren, aufbewahrt. Der Körper ist, auf diese Weise behandelt, recht beständig und zeigte nach 8 Tagen kaum irgend eine Veränderung.

In eine Lösung dieser Verbindung in eiskaltem Wasser — bei gewöhnlicher Temperatur tritt Zersetzung ein — wurde bis zur Sättigung salpetrige Säure eingeleitet, und aus der entstandenen tiefroten Flüssigkeit durch absoluten Alkohol ein schwarzrotes, sehr schweres Öl ausgefällt. Die überstehende, durch einen rötlichen flockigen Niederschlag getrübte Flüssigkeit wurde schnell abdekantiert und das Öl mit Alkohol wiederholt gewaschen. Nach einigen Minuten nahm es eine körnige Beschaffenheit an und erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, die auf Thon über Schwefelsäure getrocknet ein rotbraunes Pulver darstellt. Es gelang nur bei sehr raschem Arbeiten, den Körper in diesem Zustande zu erhalten; unter Umständen erstarrte das Öl gar nicht, sondern gab in der

---

[1] *Gazz. chim. Ital.* 8, 452.

Kälte auf Thon im Exsiccator stehend nur eine tief dunkelrote, gummiartige, sehr zähe Masse.

Aus der Analyse dieses Körpers ergiebt sich die Formel:

$$K_4Co_2(CN)_9NO_2 + 3H_2O.$$

Berechnet %				Gefunden %	
4 K	= 156	= 25·66		23·90	23·55
2 Co	= 118	= 19·38		20·15	19·15
9 C	= 108	= 17·76		17·77	18·02
10 N	= 140	= 23·03		23·72	—
6 H	= 6	= 0·99		0·91	1·30
5 O	= 80	= 13·20		—	—
	608				

Während das feste Nitrocyankobaltkali recht beständig ist und sich scheinbar ohne Zersetzung aufbewahren läfst, ist die wässrige Lösung höchst zersetzlich. Die rote Flüssigkeit entläfst sofort Stickoxyde und verliert beim Stehen an der Luft schon nach einigen Stunden vollständig ihre Farbe. Unter der Luftpumpe ist die Entwickelung von Stickoxyden sehr stürmisch, und der Farbenumschlag geht sehr rasch vor sich. Die so entstandenen gelbbraunen Flüssigkeiten lassen auf einen Zusatz von Alkohol alle ein mehr oder weniger gelbbraun gefärbtes Öl fallen, das allmählich zu einem gelblichweifsen unhomogenen Krystallpulver erstarrte. Der Hauptsache nach bestehen diese Zersetzungsprodukte aus Kobalticyankali.

In Wasser löst sich das Nitrocyankobaltkali aufserordentlich leicht mit tiefroter Farbe, die bei gröfserer Verdünnung in Pfirsichblütrot übergeht. Die Färbekraft des Körpers ist aufserordentlich grofs. In Alkohol ist er, wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, nicht löslich.

Die wässerige Lösung wird in der Kälte von Ammoniak und Kalilauge nicht verändert; in der Hitze aber entfärbt. Ebenso verhält sich Salzsäure. — Mit Silbernitrat, Baryumchlorid, Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat entstehen rote Fällungen, indem das Kalium durch die entsprechenden Metalle ersetzt wird. Von diesen Körpern wurde das

Nitrocyankobaltsilber

näher untersucht.

Der Körper fällt als ein hell karminrotes, amorphes, gänzlich unlösliches Pulver aus, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet wurde.

Je nach der Konzentration der verwendeten Lösung des Kalisalzes ändert sich die Farbe und — wie aus den Analysen hervorgeht — in auffallender Weise der Wassergehalt des Silbersalzes.

Folgendes sind die Resultate der an drei verschiedenen Präparaten ausgeführten Analysen:

Präparat I war aus sehr konzentrierter,
Präparat II aus weniger konzentrierter,
Präparat III aus verdünnter Lösung gewonnen.

Präparat I.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Gefunden %
0·3408	0·2363 AgCl	52·18 Ag
0·3408	0·0364 Co	10·68 Co
0·3039	0·2116 AgCl	52·41 Ag
0·3039	0·0318 Co	10·47 Co
0·2728	0·1074 CO_2	10·74 C
0·2728	0·0147 H_2O	0·60 H
0·2187	0·0877 CO_2	10·93 C
0·2187	0·0202 H_2O	1·06 H

0.1987 g gaben 24.1 ccm N bei 754 mm und 20.8° C. = 13.74 % N.
0.2448 g gaben 29.5 ccm N bei 755 mm und 20.0° C. = 13.78 „ N.
0.3018 g gaben 36.75 ccm N bei 759 mm und 21.0° C. = 13.94 „ N.

Präparat II.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Gefunden %
0·4115	0·2608 AgCl	46·62 Ag
0·4115	0·0384 Co	9·33 Co

Präparat III.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Gefunden %
0·2445	0·1347 AgCl	41·46 Ag
0·2445	0·0211 Co	8·63 Co
0·2839	0·0846 CO_2	8·13 C
0·2839	0·0682 H_2O	2·69 H

0.1850 g gaben 17.75 ccm N bei 755 mm und 21° C. = 10.92 % N.

Aus diesen Analysenzahlen ergeben sich die Molekularquotienten, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Molekularquotienten.

	Präparat I		Präparat II		Präparat III	
	direkt	abgerundet	direkt	abgerundet	direkt	abgerundet
Ag	0·485	5	0·431	5	0·383	5
Co	0·179	2	0·158	2	0·146	2
C	0·903	10	—	—	0·717	10
N	0·989	11	—	—	0·780	11
H	1·06	12	—	—	—	—

Es zeigt sich somit, daſs das Verhältnis der Komponenten in den verschiedenen Präparaten bei verschiedenen Darstellungen genau das gleiche ist, woraus die Einheitlichkeit des vorliegenden Körpers als erwiesen zu betrachten ist.

Die allgemeine Formel für das Nitrocyankobaltsilber ist daher

$$Ag_5Co_2(CN)_{10}NO_2 + x\,aq.$$

Die speziellen Formeln für die nur im Wassergehalt verschiedenen Präparate sind:

I. $Ag_5Co_2(CN)_{10}(NO_2) + 6H_2O$

III. $Ag_5Co_2(CN)_{10}NO_2 + 21H_2O$.[1]

Eine Zusammenstellung der berechneten mit den gefundenen Werten geben die folgenden Tabellen.

I.

Berechnet für I %	Gefunden % 1		2
5Ag = 540 = 50·37	52·37		52·41
2Co = 118 = 10·99	10·68		10·47
10C = 112 = 11·19	10·93		10·74
11N = 154 = 14·37	13·94	— 13·78 —	13·74
12H = 12 = 1·11		1·06	—
8O = 128 = —		—	
1072			

[1] Die Formel für II wurde, da nur wenige Bestimmungen vorlagen, nicht berechnet.

II.

Berechnet für III. %	Gefunden %
5 Ag = 540 = 39·71	41·46
2 Co = 118 = 8·66	8·63
10 C = 120 = 8·82	8·13
11 N = 154 = 11·32	10·92
42 H = 42 = 3·09	2·69
23 O = 368 = —	—
1342	

(Die zu hoch gefundenen Silberwerte erklären sich daraus, daſs etwa auftretende Zersetzungsprodukte des Kalisalzes, Kobalticyankali, Cyankali, salpetrige Säure, alle unlösliche Silbersalze geben, die sich dem Präparat beimengen müssen.)

Ein Vergleich der Formel dieses Körpers $Ag_5Co_2(CN)_{10}NO_2$ mit der des Kaliumkobaltnitrocyanids $K_4Co_2(CN)_9NO_2$ ergiebt, daſs er ein Molekül AgCN mehr enthält, als bei direkter Umsetzung möglich wäre.

Es läſst sich bisher nichts Genaueres darüber sagen, auf welche Weise diese Reaktion verläuft, und erst weitere Untersuchungen dieser Körper werden Aufklärung über die vorliegenden komplizierten Verhältnisse bringen können.

Der bequemeren Übersicht halber seien die in der vorliegenden Arbeit neu dargestellten und analysierten Verbindungen in ihren Grundformen kurz zusammengestellt. Es sind dies:

I. die Kobaltihexanitrite

$3Na_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 0$ und $+ 5^1/_2H_2O$.

$3(NH_4)_2O.Co_2O_3.6N_2O_3 + 1^1/_2H_2O$.

$3BaO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 14H_2O$.

$3PbO.Co_2O_3.6N_2O_3 + 12H_2O$.

II. die Tetranitrite

$2Na_2O.Co_2O_3.4N_2O_3 + xH_2O$.

$2BaO.Co_2O_3.4N_2O_3 + 10H_2O$.

$2SrO.Co_2O_3.4N_2O_3 + 11H_2O$.

III. die Trinitrite

$2ZnO.Co_2O_3.3N_2O_3 + 11H_2O.$
$2Ag_2O.Co_2O_3.3N_2O_3 + 3H_2O.$
$2CoO.Co_2O_3.3N_2O_3 + xH_2O.$

IV. die Kobaltnitrocyanverbindungen

$Na_6Co_4(CN)_{10}.NO_2 + 11H_2O.$
$K_4Co_2(CN)_9.NO_2 + 3H_2O.$
$Ag_5Co_2(CN)_{10}.NO_2 + 6H_2O.$

Berlin N., Wissenschaftl. Chem. Laboratorium, Februar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1898

Über Permolybdate.

von

W. MUTHMANN und W. NAGEL.

Schon vor längerer Zeit ist die Beobachtung publiziert worden, dafs Molybdänsäure und saure Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd tief gelb gefärbte Lösungen geben,[1] und es hat BÄRWALD[2] zuerst versucht, die dabei entstehenden Körper krystallisiert zu erhalten. Er verfuhr zunächst in der Weise, dafs er gewöhnliches Ammonmolybdat, sowie das entsprechende Kaliumsalz in Wasserstoffsuperoxyd löste, eindunsten liefs und die erhaltenen Krystalle analysierte. Die von ihm aufgestellten Formeln waren aber so komplizierte, dafs seine Angaben kaum beachtet wurden; für das Ammonium- und Kaliumsalz fand er $18MoO_3.14NH_3.3H_2O_2.18H_2O$ resp. $16MoO_3.6K_2O.4H_2O_2.13H_2O$. Wie man sieht, nimmt BÄRWALD an, dafs das Wasserstoffsuperoxyd als solches, ähnlich wie Krystallwasser, in seinen Salzen vorhanden sei.

Die Versuche von BÄRWALD wurden später in genau analoger Weise von PÉCHARD[3] wiederholt, und zwar mit dem Erfolge, dafs er zu äufserst einfachen Formeln für die in Frage stehenden Körper gelangte. Nach seinen Publikationen liegen nämlich Analoga der Persulfate vor, und er giebt für beide Salze die Formeln $KMoO_4.2H_2O$ resp. $NH_4MoO_4.2H_2O$ an. Später wurden die beiden Salze nochmals dargestellt, und zwar von MÖLLER;[4] derselbe hat, allerdings nach einer veralteten und längst als unbrauchbar erkannten Methode,[5]

---

[1] WERTHER, *Journ. pr. Chem.* (1861) **83**, 198 und SCHÖNN, *Zeitschr. anal. Chem.* (1870) **9**, 41 und 311.

[2] Dessen Inaugural-Dissertation: „Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns" (Berlin 1885). Ref. *Chem. Centralbl.* **1885**, 424.

[3] *Compt. rend.* **112**, 720 und *Ann. Chim. Phys.* (1893) **28**, 537.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 555.

[5] Reduktion der Säure zu Dioxyd.

Molybdänbestimmungen ausgeführt, PÉCHARD's Formeln bestätigt und zugleich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nach WALDEN's Valenzregel bestimmt, dafs die Übermolybdänsäure analog der Überschwefelsäure zweibasisch ist, also die Formel $H_2Mo_2O_8$ besitzt. Damit schien alles in der schönsten Ordnung, umsomehr als PÉCHARD in der zweiten der oben citierten Abhandlungen eine ganze Reihe von vorzüglich stimmenden Analysen angiebt, und es sind infolgedessen die Angaben der beiden letztgenannten Chemiker in die meisten neueren Lehrbücher aufgenommen worden.[1]

Beim Durchlesen der citierten Arbeiten fällt zunächst auf, dafs die krystallographischen Angaben einigermafsen von einander abweichen. PÉCHARD hat sein Ammoniumsalz von DUFET[2] messen lassen; dieser überaus zuverlässige und geübte Krystallograph fand folgende Konstanten:

Monoklin, $a : b : c = 1.46822 : 1 : 1.02585$ $\beta = 105^0\ 45'\ 40''$.

Als Formel ist $NH_4MoO_4.2H_2O$ angegeben.

Das von MÖLLER erhaltene Salz hat FOCK[3] untersucht; obwohl nun jener genau nach PÉCHARD's Angaben arbeitete, fand dieser ganz andere Zahlen als DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 0.4693 : 1 : 0.2956$ $\beta = 112^0\ 39'\ 30''$.

Allerdings ist in der FOCK'schen Arbeit als Formel NH_4MoO_4, also wasserfreies Salz, angegeben, doch dürfte dies wohl auf einen Schreibfehler zurückzuführen sein.

Nun existiert aber noch eine dritte Messung des Ammoniumpermolybdates, nämlich diejenige BÄRWALD's. Trotzdem dessen Formel von der PÉCHARD's völlig verschieden ist, findet er genau dieselben krystallographischen Konstanten, wie DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 1.4727 : 1 : 1.0268$ $\beta = 105^0\ 28'$.

Die geringen Differenzen sind selbstredend auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es leuchtet also ein, dafs PÉCHARD und BÄRWALD denselben Körper unter den Händen gehabt haben, obwohl ihre Analysen aufserordentlich differieren:

---

[1] RICHTER's *Lehrbuch der anorg. Chemie.* (8. Aufl.) S. 456.
[2] *Zeitschr. Krystallogr.* (1894) 22, 594.
[3] Ebendaselbst 22, 32.

	Péchard:		Bärwald:	
MoO_3	67.31	67.27 %	79.46	79.44 %
$(NH_4)_2O$	12.11	12.18 „	11.18 %	
O	3.74	3.74 „	1.47 „	

und es folgt daraus ohne weiteres, dafs wenigstens eine der Angaben unrichtig sein mufs.

Auf der anderen Seite findet man da, wo nach den Analysenresultaten Identität der Körper angenommen werden sollte, gänzlich sich widersprechende krystallographische Angaben, und es schien daher nötig, die Sache einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Das Resultat war ein sehr merkwürdiges; dafs nämlich von allen bis jetzt publizierten Analysen übermolybdänsaurer Salze nicht eine einzige richtig ist. Es sei uns daher gestattet, zunächst die von uns angewendeten analytischen Methoden zu beschreiben.

Das Molybdän wägt man am besten als Trioxyd. Wenn Ammonsalze vorliegen, genügt einfaches Erhitzen mit dem Bunsenbrenner, wobei reines MoO_3 zurückbleibt; die Temperatur darf natürlich Rotglut nicht erreichen. Bei den Kaliumsalzen haben wir das Molybdän als MoS_3 gefällt und dieses durch längeres, vorsichtiges Rösten in MoO_3 übergeführt, eine Methode, welche von Friedheim herrührt und äufserst genaue Resultate liefert.

Péchard trennte die Molybdänsäure von den Alkalien durch Erhitzen der trockenen Substanz im Salzsäurestrom auf 300—500°; alles Molybdän verflüchtigt sich als $MoO_3.2HCl$ und die Chloride der Alkalien bleiben zurück. Von der Anwendbarkeit dieser Methode haben wir uns überzeugt und gute Resultate erhalten; sie wurde in einzelnen Fällen zur Bestimmung der fixen Alkalien benutzt.

Der Sauerstoff läfst sich, wie schon Bärwald fand, ganz bequem durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmen; die Permolybdänsäure reagiert nämlich mit Übermangansäure genau wie Wasserstoffsuperoxyd. Es wird die Chamäleonlösung unter lebhafter Sauerstoffentwickelung entfärbt, und die Endreaktion ist ganz scharf. Péchard bestimmte den Sauerstoff volumetrisch nach Erhitzen der Substanz im Vakuum; diese unnötig komplizierte Methode haben wir nicht probiert, wohl aber uns von der Richtigkeit der Permanganatmethode überzeugt, indem wir die Analysen mehrfach jodometrisch kontrollierten: das mit Salzsäure entwickelte Chlor wurde in Jodkaliumlösung geleitet, und das Jod titriert. Die Übereinstimmung war völlig befriedigend.

Molybdänbestimmungen ausgeführt, PÉCHARD's Formeln bestätigt und zugleich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nach WALDEN's Valenzregel bestimmt, dafs die Übermolybdänsäure analog der Überschwefelsäure zweibasisch ist, also die Formel $H_2Mo_2O_8$ besitzt. Damit schien alles in der schönsten Ordnung, umsomehr als PÉCHARD in der zweiten der oben citierten Abhandlungen eine ganze Reihe von vorzüglich stimmenden Analysen angiebt, und es sind infolgedessen die Angaben der beiden letztgenannten Chemiker in die meisten neueren Lehrbücher aufgenommen worden.[1]

Beim Durchlesen der citierten Arbeiten fällt zunächst auf, dafs die krystallographischen Angaben einigermafsen von einander abweichen. PÉCHARD hat sein Ammoniumsalz von DUFET[2] messen lassen; dieser überaus zuverlässige und geübte Krystallograph fand folgende Konstanten:

Monoklin, $a : b : c = 1.46822 : 1 : 1.02585$ $\beta = 105^\circ 45' 40''$.

Als Formel ist $NH_4MoO_4.2H_2O$ angegeben.

Das von MÖLLER erhaltene Salz hat FOCK[3] untersucht; obwohl nun jener genau nach PÉCHARD's Angaben arbeitete, fand dieser ganz andere Zahlen als DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 0.4693 : 1 : 0.2956$ $\beta = 112^\circ 39' 30''$.

Allerdings ist in der FOCK'schen Arbeit als Formel NH_4MoO_4, also wasserfreies Salz, angegeben, doch dürfte dies wohl auf einen Schreibfehler zurückzuführen sein.

Nun existiert aber noch eine dritte Messung des Ammoniumpermolybdates, nämlich diejenige BÄRWALD's. Trotzdem dessen Formel von der PÉCHARD's völlig verschieden ist, findet er genau dieselben krystallographischen Konstanten, wie DUFET, nämlich:

Monoklin, $a : b : c = 1.4727 : 1 : 1.0268$ $\beta = 105^\circ 28'$.

Die geringen Differenzen sind selbstredend auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es leuchtet also ein, dafs PÉCHARD und BÄRWALD denselben Körper unter den Händen gehabt haben, obwohl ihre Analysen aufserordentlich differieren:

---

[1] RICHTER's *Lehrbuch der anorg. Chemie.* (8. Aufl.) S. 456.
[2] *Zeitschr. Krystallogr.* (1894) **22**, 594.
[3] Ebendaselbst **22**, 32.

	Péchard:		Bärwald:	
MoO_3	67.31	67.27 %	79.46	79.44 %
$(NH_4)_2O$	12.11	12.18 „	11.18 %	
O	3.74	3.74 „	1.47 „	

und es folgt daraus ohne weiteres, dafs wenigstens eine der Angaben unrichtig sein mufs.

Auf der anderen Seite findet man da, wo nach den Analysenresultaten Identität der Körper angenommen werden sollte, gänzlich sich widersprechende krystallographische Angaben, und es schien daher nötig, die Sache einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Das Resultat war ein sehr merkwürdiges; dafs nämlich von allen bis jetzt publizierten Analysen übermolybdänsaurer Salze nicht eine einzige richtig ist. Es sei uns daher gestattet, zunächst die von uns angewendeten analytischen Methoden zu beschreiben.

Das Molybdän wägt man am besten als Trioxyd. Wenn Ammonsalze vorliegen, genügt einfaches Erhitzen mit dem Bunsenbrenner, wobei reines MoO_3 zurückbleibt; die Temperatur darf natürlich Rotglut nicht erreichen. Bei den Kaliumsalzen haben wir das Molybdän als MoS_3 gefällt und dieses durch längeres, vorsichtiges Rösten in MoO_3 übergeführt, eine Methode, welche von Friedheim herrührt und äufserst genaue Resultate liefert.

Péchard trennte die Molybdänsäure von den Alkalien durch Erhitzen der trockenen Substanz im Salzsäurestrom auf 300—500°; alles Molybdän verflüchtigt sich als $MoO_3.2HCl$ und die Chloride der Alkalien bleiben zurück. Von der Anwendbarkeit dieser Methode haben wir uns überzeugt und gute Resultate erhalten; sie wurde in einzelnen Fällen zur Bestimmung der fixen Alkalien benutzt.

Der Sauerstoff läfst sich, wie schon Bärwald fand, ganz bequem durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmen; die Permolybdänsäure reagiert nämlich mit Übermangansäure genau wie Wasserstoffsuperoxyd. Es wird die Chamäleonlösung unter lebhafter Sauerstoffentwickelung entfärbt, und die Endreaktion ist ganz scharf. Péchard bestimmte den Sauerstoff volumetrisch nach Erhitzen der Substanz im Vakuum; diese unnötig komplizierte Methode haben wir nicht probiert, wohl aber uns von der Richtigkeit der Permanganatmethode überzeugt, indem wir die Analysen mehrfach jodometrisch kontrollierten: das mit Salzsäure entwickelte Chlor wurde in Jodkaliumlösung geleitet, und das Jod titriert. Die Übereinstimmung war völlig befriedigend.

Ammoniak wurde destilliert und titriert, Kalium entweder als KCl oder K_2SO_4 gewogen.

Ammoniumsalze.

Zur Darstellung derselben löst man man gewöhnliches Ammonmolybdat in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd auf. Letzteres mufs sorgfältig gereinigt sein; alle von uns versuchten, käuflichen Präparate enthielten so viel Kieselsäure und Thonerde, dafs Destillation und Ausäthern nötig war.

Trägt man das Salz $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ in der Kälte bis zur Sättigung ein, so erhält man eine sehr intensiv gelbrot gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen über Phosphorpentoxyd sicher nach kurzer Zeit zu krystallisieren beginnt. Das ausgeschiedene Produkt besteht zunächst aus orangerot gefärbten, schönen monoklinen Krystallen; die Farbe dieser ersten Fraktion ist nicht citronengelb, wie die meisten Beobachter angeben. Erst nach einiger Zeit entstehen Krystalle von dieser Farbe, und wenn man eine nach obiger Vorschrift bereitete Lösung längere Zeit stehen läfst, so resultiert ein Krystallgemisch zweier, sowohl durch Farbe, als auch durch Krystallform deutlich verschiedener Substanzen. Einige Versuche lehrten uns bald die Bedingungen kennen, unter denen die Körper einheitlich erhalten werden können: Aus konz. Wasserstoffsuperoxydlösungen erhält man die roten, aus verdünnteren dagegen die citronengelben Krystalle.

Der orangerote Körper besitzt die Formel

$$3(NH_4)_2O.7MoO_4 + 12H_2O.$$

Die zur Analyse benutzte Portion war erhalten worden durch zweitägiges Stehen einer gesättigten Lösung in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd über Phosphorpentoxyd. Die Krystalle wurden genau auf Einheitlichkeit unter dem Mikroskop geprüft. Sie wurden von der Mutterlauge durch Abspülen mit Äther getrennt und zwischen Fliefspapier getrocknet.

Eine Portion war aus wenig Wasser umkrystallisiert worden.

Die Analyse ergab folgendes:

	Berechnet:		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	
$3(NH_3)_2O$	= 156	10.45 %	9.86	10.45	10.04	— %	
$7MoO_3$	= 1008	67.56 „	67.37	67.57	67.31	67.37 „	
7O	= 112	7.51 „	7.35	7.68	7.61	7.61 „	jodometrisch
$12H_2O$	= 216	14.4· „					
		100.00 %					

Die obigen Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Portionen; I. war aus einem Gemisch der rotgelben und citronengelben Krystalle ausgelesen, II. und III. direkt aus der sehr konz. Lösung auskrystallisierte reine Produkte, und IV. endlich aus kaltem Wasser umkrystallisiert.

Die citronengelben Krystalle ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$. Der Körper wurde dargestellt durch Eindunsten der Mutterlauge von den orangeroten Krystallen, und ebenfalls teilweise aus möglichst wenig kaltem Wasser umkrystallisiert.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:						
		I.	II.	III.		IV.		
$(NH_4)_2O$	11.97 %	12.22	11.38	11.72		—		%
MoO_3	77.30 „	77.12	77.27	77.13		—		„
O	2.45 „	2.34	2.14	2.58	2.19	2.34	2.31	„
H_2O	8.28 „							

Kaliumpermolybdat, $K_2O.2MoO_3.MoO_4 + 3H_2O$.

Behufs Darstellung von Kaliumverbindungen gingen wir zunächst aus von dem $^7/_3$-fach sauren Salz $3K_2O.7MoO_3$, das in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumsalz entspricht und durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen Kaliumkarbonat und Molybdänsäure gewonnen wurde. Die Schmelze wurde gepulvert und in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd gelöst; es gelang jedoch nicht, aus der tief gefärbten Flüssigkeit Krystalle zu erhalten. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich immer ein amorphes, orangefarbenes Pulver ob, das sehr sauerstoffreich war, aber einen konstanten Gehalt an Kalium und Molybdänsäure nicht zeigte.

Wir haben sodann das Kaliumtrimolybdat als Ausgangsmaterial gewählt, weil dies als das beständigste aller Kaliummolybdate am meisten Aussicht auf Erfolg versprach. 10 g Kaliumkarbonat wurden mit 20 g reinster, ammoniakfreier Molybdänsäure zusammengeschmolzen, die gepulverte Schmelze mit kochendem Wasser extrahiert und der bald entstehende Krystallbrei von $K_2Mo_3O_{10}.3H_2O$ abgesaugt und ausgewaschen.

Aus der Lösung dieses Körpers in 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd schied sich nur anfänglich in ganz geringen Mengen der amorphe Körper aus; das Filtrat von diesem Niederschlage wurde über Phosphorpentoxyd eingeengt, und in die konz. Lösung eine Spur

des Ammoniumsalzes eingeimpft, weil wir auf diese Weise den Beginn einer Krystallisation einzuleiten hofften. In der That bedeckte sich nach einiger Zeit der Boden des Gefäfses mit schönen, sehr kleinen, stark glänzenden Krystallen, die dem monoklinen System angehörten und eine hellgelbe Farbe zeigten, ganz ähnlich dem oben beschriebenen, sauerstoffarmen Ammoniumsalz. Die Zusammensetzung war jedoch eine andere als bei jenem.

Die Analyse ergab $K_2O.2MoO_3MoO_4 + 3H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.	
K_2O	= 94	15.77 %	15.35*	16.17**	%
$3MoO_3$	= 432	72.48 „	71.98	72.19 72.13	„
O	= 16	2.67 „	2.58	2.46	„
$3H_2O$	= 54	9.06 „	8.96	9.29	„
		99.98 %			

* Als K_2SO_4. ** Als KCl nach Péchard's Methode.

Bei den drei beschriebenen Salzen fällt zunächst auf, dafs in denselben das Verhältnis von Sauerstoff zu Molybdän durchaus kein konstantes ist, wie es doch sein müfste, wenn eine Übermolybdänsäure von einheitlicher Zusammensetzung existierte. Es beträgt dies Verhältnis nämlich in

NH_4-Salz I	1 : 1.
„ „ II	2 : 7.
K-Salz	1 : 3.

Wäre Péchard's angebliche Permolybdänsäure in den Salzen enthalten, so müfste das Sauerstoffverhältnis stets 1 : 2 sein, was aber in keinem Falle zutrifft. Es fragt sich nun, welche Konstitution den beschriebenen Körpern zukommt.

Zunächst neigten wir zur Anschauung Bärwald's, dafs in den Körpern einfach Wasserstoffsuperoxyd als solches enthalten sei, und zwar in einer Form wie Krystallwasser in Salzen. Es spricht vieles zu Gunsten einer solchen Annahme; vor allen Dingen zeigen die Salze in wässeriger Lösung sämtliche Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, allerdings in mehr oder weniger abgeschwächtem Mafse. Wir haben beispielsweise folgendes beobachtet:

1. Die Reaktion mit $KMnO_4$ ist bereits oben beschrieben worden.

2. Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht die bekannte Blaufärbung durch Überchromsäure, durch Äther extrahier-

bar; **dann** sehr bald Reduktion zu Chromisalz. Am besten gelingt **der Versuch** beim Erwärmen der Lösungen.

3. Die bekannte Reaktion auf H_2O_2 mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat, Anilin und Oxalsäure (rotviolette Färbung) geben auch die beschriebenen Salze, allerdings erst beim Erwärmen.

4. Aufserordentlich empfindlich sind die Salze gegen Alkalien. Man braucht nur einen Tropfen Kalilauge, Ammoniak oder dergleichen zuzufügen, um sofortige Entfärbung unter lebhafter Sauerstoffentwickelung herbeizuführen. Auch dieses Verhalten erinnert an das Wasserstoffsuperoxyd.

Gegen die Annahme von H_2O_2 in Krystallwasserform dagegen spricht die gelbe Farbe der Lösungen, welche beweist, dafs auch in Lösung der Sauerstoff an Molybdänsäure gebunden ist; den Beweis dafür lieferte folgender von uns angestellter Versuch:

Eine feingepulverte Portion des Salzes $3(NH_4)_2O.7MoO_4.12H_2O$ wurde auf Thon über Phosphorpentoxyd im Exsiccator im Vakuum drei Wochen lang aufbewahrt und nach Ablauf dieser Zeit analysiert. Es stellte sich heraus, dafs vor allem das Verhältnis von O : Mo konstant geblieben war; der Körper enthielt 8.54 % O und 75.45 % MoO_3. Dagegen war Ammoniak und Wasser fortgegangen; der H_2O-Gehalt war zurückgegangen auf 4.68 %, was nicht hinreicht, um das Vorhandensein des Sauerstoffes in Form von H_2O_2 zu erklären.

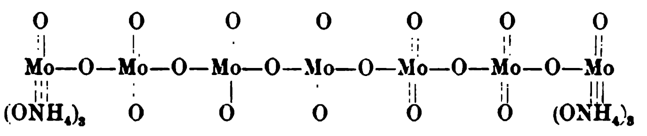
Die einzige Annahme, welche die Zusammensetzung und die Reaktionen in genügender Weise erklärt, ist die, dafs in der Molybdänsäure Sauerstoffatome einfach ersetzt werden durch labile Sauerstoffdoppelatome, wie man durch folgendes Schema ausdrücken könnte:

$$\begin{matrix} O-H \\ O-H \end{matrix} + O = MoO_3 = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!> MoO_2 + H_2O.$$

Analog verläuft die Einwirkung bei den Salzen, und es ist interessant, dafs, soweit die Beobachtungen gehen, immer die Zusammensetzung der sauerstoffreichen Salze analog ist derjenigen der gewöhnlichen Molybdate. Das $^7/_3$-fach saure Ammonmolybdat ist **das beständigste**; in den beiden Permolybdaten ist das Verhältnis NH_4 : Mo dasselbe geblieben; ähnlich ist es beim Kalium, Verhältnis 1 : 3. Für die Konstitution der drei Ammoniumsalze könnte man

folgende Schemata sich denken, die das, was wir meinen, deutlich machen:

1. Gewöhnliches Molybdat:



2. Rotes Permolybdat:

```
O-O    O-O    O-O    O-O    O-O    O-O    O-O
| |    | |    | |    | |    | |    | |    | |
Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo
|||    |      |      |      |      ||     |||
(ONH4)3 O     O      O      O      O   (ONH4)3
```

3. Gelbes Permolybdat:

```
O-O    O      O      O      O      O      O-O
| |    ||     |      |      |      ||     | |
Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo—O—Mo
|||    ||     |      |      |      ||     |||
(ONH4)3 O     O      O      O      O   (ONH4)3
```

Es erklärt sich mit Hilfe dieser Annahme auch am besten der Wechsel des Verhältnisses zwischen Molybdän und Sauerstoff.

Von sonstigen Reaktionen der beschriebenen Salze seien folgende erwähnt:

Die Temperaturen, bei denen sich die Körper vollkommen zersetzen und entfärben, sind folgende:

$3(NH_4)_2O.7MoO_4.12H_2O$ . .	105°
$3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4.6H_2O$	170°
$K_2O.2MoO_3.MoO_4.3H_2O$ . .	180°

Verhalten gegen Natriumphosphat. In verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen entsteht keine Fällung, das sauerstoffreichste Ammonsalz giebt auch in konz. saurer Lösung keine Reaktion; das sauerstoffärmere dagegen wohl, und zwar entsteht um so mehr Phosphomolybdat, je konzentrierter die Lösung ist. In zwei Versuchen wurde 31.65 % und 39.91 % der Molybdänsäure im Niederschlag gefunden. Der gesamte Sauerstoff befand sich immer im Filtrat, wie durch Titration mit Permanganat festgestellt werden konnte.

Daraus folgt, dafs, wenn in die Molybdänsäure die O—O-Gruppe für O eintritt, die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Säuren mit Phosphorsäure verloren geht.

Die Elektrolyse einer wässerigen Lösung des roten Ammonsalzes

ergab folgendes: An der Anode lebhafte Sauerstoffentwickelung; an der Kathode Entwickelung von Wasserstoff, Reduktion der gelben Lösung unter Entfärbung und schliefslich Abscheidung niederer Oxyde des Molybdäns.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, dafs die Resultate obiger Arbeit in Einklang stehen mit den Ergebnissen einer Untersuchung von A. PICCINI über Fluooxypermolybdate.[1] Die Fluooxymolybdate nämlich nehmen beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unter Gelbfärbung Sauerstoff auf und zwar auf je ein Atom Molybdän ein Atom Sauerstoff. Dies spricht, wie man sieht, für unsere, und gegen PÉCHARD's Anschauung.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf andere Molybdate, sowie auf Wolframate zu studieren.

[1] *Z. anorg. Chem.* (1892) 1, 52.

München, Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1898.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XIV. Mitteilung.

Über Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle.

Von P. PFEIFFER.

In den früheren Entwickelungen über den Aufbau anorganischer Moleküle wurde die Frage aufgeworfen, ob in gewissen Verbindungen, Atome, deren Sättigungsvermögen — durch die Valenzzahl ausgedrückt — vollständig befriedigt erscheint, sich nicht doch noch am Aufbau komplexerer Moleküle beteiligen können, derart, daſs sie zwar nicht weitere Einzelatome zu ketten vermögen, hingegen mit ebenfalls gesättigt erscheinenden Atomen anderer Moleküle stabile Bindungen eingehen. Das in dieser Frage zusammengefaſste Problem ist von weittragender Bedeutung, weil dessen eindeutige Lösung der Erörterung von Konstitutionsfragen der Molekülverbindungen eine ebenso wichtige Grundlage zu sichern bestimmt ist, als dies die Lehre von der wechselnden Valenz der Grundstoffe für die Konstitutionsfragen der Valenzverbindungen gethan hat.

Es ist bekanntlich MIOLATI und mir gelungen, auf physikalisch-chemischem Wege die obige Frage in entschieden bejahendem Sinne zu beantworten: es schien jedoch von Interesse, auch auf chemischem Wege eine Beantwortung der Frage anzutreten. Diesem Zwecke sollte die im experimentellen Teil mitgeteilte, von Herrn P. PFEIFFER durchgeführte Untersuchung dienen.

Bevor wir auf die theoretische Verwertung der gewonnenen Resultate eintreten, möge kurz der derzeitige Stand der Frage dargelegt werden.

Die Chemie der Metallammoniake lehrt, dafs die bei organischen Verbindungen an zahlreichen Beispielen beobachtete Funktionsverschiedenheit gleicher, zu demselben Molekül gehöriger Atome oder Radikale bei anorganischen Verbindungen in ebenso charakteristischer Weise auftritt; dem organischen Molekül $\left.C\begin{matrix}Cl\\H_2.CH_2.N(CH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$ ist z. B. $Pt\left.\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$ als anorganisches in dieser Beziehung vollständig an die Seite zu stellen.

Wie in den organischen Verbindungen die verschiedene Funktion der gleichen Radikale strukturell durch die verschiedene Bindung derselben — in obigem Beispiel an Kohlenstoff respective an die Ammoniumgruppe — erklärt wird, so werden auch bei den anorganischen Verbindungen die prinzipiell gleichen Erscheinungen auf verschiedene Bindungsart der betreffenden Radikale — in $Pt\left.\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)Cl$ an Platin respectiv an die NH_3-Gruppen — zurückgeführt.

Diese Erklärung für die verschiedene Wirkungsweise ist die einzige, die allen Thatsachen gerecht wird und durch bestimmte Strukturformeln einen schematischen Ausdruck für deren Ursache darzustellen erlaubt. Die verschiedene Wirkungsweise der besprochenen, funktionell verschiedenen, materiell gleichen Radikale kommt bekanntlich durch Reaktionsträgheit respektive ausserordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit, besonders in wässeriger Lösung, zur Geltung und wird nach den modernen Anschauungen darauf zurückgeführt, dafs die reaktionsfähigen Radikale in wässriger Lösung als selbständige Ionen vorhanden sind, die anderen dagegen nicht. Da nun die Gröfse der Leitfähigkeit einer Salzlösung wesentlich bedingt wird durch die Anzahl der in ihr vorhandenen Ionen, so mufs man aus der Gröfse der Leitfähigkeit äquimolekularer Lösungen verschiedener Salze auf die Zahl der Ionen schliefsen können, in die sich dieselben spalten, sobald man die Gröfsenordnung der molekularen Leitfähigkeit von Verbindungen mit bestimmter Anzahl von Ionen kennt.

Auf Grund der vorher gegebenen Entwickelungen giebt somit die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit Aufschlufs über die Zahl der nach bestimmter Bindungsart zum Molekül gehörigen Radikale, d. h. sie wird zu einer direkten Konstitutionsbestimmung.

An einer gröfseren Zahl von Metallammoniaksalzen ist früher

die Gröfsenordnung der mol. elektrolytischen Leitfähigkeit für Verbindungen, die in wässeriger Lösung in 5, 4, 3 oder 2 Ionen gespalten sind, festgestellt worden.

Die vergleichende Untersuchung anderer Metallammoniake zeigte dann, dafs einzelne derselben sich nicht in die so aufgestellten Klassen einreihen lassen, sondern eine Klasse für sich bilden, insofern für ihre molekularen Leitfähigkeiten so kleine Werte gefunden wurden, dafs von erheblicher elektrolytischer Dissoziation schlechtweg nicht mehr gesprochen werden konnte.

Aus diesem Verhalten mufste geschlossen werden, dafs diejenigen Radikale, die in den anderen Metallammoniaksalzen als Ionen wirken, in diesen Fällen es nicht thun, d. h., nach der oben entwickelten Abhängigkeit des Auftretens der Radikale als Ionen von ihrer Bindungsart, direkt mit dem Metallatom verbunden sein müssen.

Folgende Verbindungen zeigen dieses Verhalten: $Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}$, $Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{smallmatrix}$, $Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(SCN)_3\\(OH_2)_2\end{smallmatrix}$, je in zwei isomeren Formen, und $Co\begin{smallmatrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{smallmatrix}$.

Da in allen diesen Verbindungen neben den direkt gebundenen Säureresten noch sehr stabil gebundenes Ammoniak vorhanden ist, dessen Bindung in keiner Beziehung stehen kann zu derjenigen der Säureradikale, da diese, ohne dafs die Ammoniakmoleküle in Mitleidenschaft gezogen werden, durch andere ersetzt werden können, so ergiebt sich, dafs diese Ammoniakmoleküle an das Metallatom gekettet sein müssen, d. h. dafs die betreffenden Metallatome mit mehr Atomen resp. Atomgruppen in Bindung stehen können, als dies nach der denselben zukommenden Valenzzahl vorauszusehen ist.

Auf folgende Weise erscheint es nun möglich, auch auf Grund rein chemischer Thatsachen die Antwort auf die einleitend gestellte Frage zu erhalten.

Man vergleicht verschiedene Verbindungen desselben Elements auf ihre Fähigkeit zur Bildung analoger Additionsverbindungen und schliefst in jedem einzelnen Fall diejenigen Möglichkeiten der Erklärung der Konstitution der neugebildeten Verbindungen, die mit den Eigenschaften der Additionsverbindungen nicht im Einklang stehen, aus. Da auf Grund des über die Molekülverbindungen der Borverbindungen vorliegenden experimentellen Materials die Konstitutionsbestimmung derselben auf diese Weise durchgeführt werden kann, mögen dieselben zur Illustrierung des Gesagten dienen.

Das Bor zeigt bekanntlich die Fähigkeit, in seinen Halogenverbindungen BFl_3, BCl_3 u. s. w. additionelle Verbindungen zu geben: $BFl_3.FlMe$ und $BCl_3.ClMe$. Die Bildung dieser Verbindungen kann auf der Basis der Valenzlehre auf zwei Arten erklärt werden, nach folgenden Formeln:

$$Fl_3B\langle{}^{Fl}_{Me} \quad \text{und} \quad B\begin{matrix}Fl-FlMe\\Fl\\Fl\end{matrix}.$$

Die erste Formulierung setzt Fünfwertigkeit des Bors voraus, und ist, da kein zwingender Grund für die Annahme derselben vorliegt und wohl auch wegen der Konsequenzen, die dieselbe für die Auffassung der Konstitution anderer Doppelhalogenide nach sich ziehen würde, verlassen.

Die zweite Formulierung ist dagegen vielfach im Gebrauch und in ähnlicher Weise werden auch die übrigen Doppelhalogenide aufgefafst. Diese Halogenborverbindungen addieren jedoch nicht nur Metallhalogenide, sondern auch eine ganze Reihe anderer Moleküle, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

$Fl_3B.FlMe$, $Fl_3B.O(CH_3)_2$, $Fl_3B.O(C_2H_5)_2$, $Fl_3B.NH_3$, $Fl_3B.(NH_3)_3$.
$Cl_3B.ClMe$, $Cl_3B.PH_3$, $Cl_3B.NOCl$, $Cl_3B.POCl_3$, $Cl_3B.CNCl$,
$Cl_3B.CNH$, $Cl_3B.NC.CH_3$, $Br_3B.NC.CH_3$.

Man wird nun wohl zugeben, dafs diese Additionsverbindungen nicht in gleicher Weise formuliert werden können wie die Doppelfluoride u. s. w., denn man käme zu Formeln wie:

$$B^{Fl.O(CH_3)_2}_{Fl_2}, \quad B^{Fl.NH_3}_{Fl_2}, \quad B^{Cl.N.CCH_3}_{Cl_2}, \quad B^{Cl.NCH}_{Cl_2} \quad \text{u. s. w.}$$

Für die Additionsprodukte mit stickstoffhaltigen Molekülen könnte man in ammoniumähnlichen Formeln Zuflucht suchen und dieselben folgendermafsen formulieren:

$$B.\begin{matrix}Fl_2\\N.Fl\\H_3\end{matrix} \qquad B.\begin{matrix}Cl_2\\N.Cl\\\|\\C.CH_3\end{matrix} \quad \text{u. s. w.,}$$

wobei man dann immerhin für die so beständige Sauerstoffverbindung $BFl_3.O(CH_3)_2$ (bei 127° siedend) und die entsprechende Äthylätherverbindung keine Erklärung hätte. Dafs die Bildung der Additionsprodukte stickstoffhaltiger Moleküle jedoch überhaupt nicht

durch ammoniumartige Einlagerung erklärt werden kann, ergiebt sich aus der Existenz ähnlicher Verbindungen, bei denen diese Annahme direkt zurückgewiesen werden kann. Dem unzersetzt sublimierenden $Fl_3B.NH_3$ entsprechen nämlich die ebenfalls unzersetzt flüchtigen Verbindungen $(CH_3)_3B.NH_3$ und $(H_5C_2)_3B.NH_3$. Wollte man z. B. Bormethylammoniak folgendermaſsen

$$B.\begin{matrix}(CH_3)_2\\N.CH_3\\H_2\end{matrix}$$

formulieren, so müſste dasselbe bei der Zersetzung Methylamin geben, in Wirklichkeit erhält man jedoch, z. B. bei der Einwirkung von Kalihydroxyd, Ammoniak und die Verbindung

$$(H_3C)_3B + O\begin{matrix}K\\H\end{matrix}$$

welch letztere somit dem $Fl_3B.O(CH_3)_2$ an die Seite gestellt werden kann.

Es ist somit direkt nachgewiesen, daſs in dem Bortrimethyl und dem Bortriäthylammoniak nur das Bor allein die Bindung des Ammoniaks bedingen kann, d. h. dasselbe muſs

$$\begin{matrix}H_3C\\ & \diagdown\\H_3C & —B.NH_3\\ & \diagup\\H_3C\end{matrix}$$

formuliert werden, und dementsprechend folgen für die anderen Additionsprodukte der Borverbindungen die Formeln:

$$\begin{matrix}Fl\\FlB.NH_3,\\Fl\end{matrix}\quad\begin{matrix}Fl\\FlB.O(C_2H_5)_2,\\Fl\end{matrix}\quad\begin{matrix}Fl\\FlB.FlK,\\Fl\end{matrix}\quad\begin{matrix}Cl\\ClB.NC.CH_3\\Cl\end{matrix}\text{ u. s. w.,}$$

d. h. das nach der Valenzzahl in den Verbindungen BR_3 gesättigte Boratom kann noch weitere Atomgruppen binden, also mehr als diese Zahl voraussehen läſst.

Eine ähnliche Beweisführnng wie für das Bor schien nun auch für das vierwertige Zinn durchführbar zu sein, und es wurden deshalb die Zinntetrahalogenide SnX_4, die Zinndialkylverbindungen $Sn\begin{matrix}X_2\\(C_nH_{2n+1})_2\end{matrix}$, die Zinntrialkylverbindungen $Sn\begin{matrix}X\\(C_nH_{2n+1})_3\end{matrix}$ und die Zinntetraalkylverbindungen auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen untersucht.

Als allgemeines Ergebnis dieser Untersuchung ist zunächst hervorzuheben, dafs die Fähigkeit zur Bildung von Anlagerungsverbindungen um so geringer erscheint, je mehr wir uns den reinen Zinnalkylverbindungen nähern. Diese Abnahme der Additionsfähigkeit offenbart sich am deutlichsten in der immer geringer werdenden Mannigfaltigkeit der sich anlagernden Moleküle, in der Weise, dafs die Zinntetrahalogenide des Zinns die verschiedensten Moleküle anlagern können, wie Metallhalogenide, KCl, NH_4Cl u. s. w., Wasser OH_2, Äther $O(C_2H_5)_2$, Sulfide $(CH_3)_2S$, Nitride NH_3, RNH_2, Pyridin, Nitrile u. s. w., bei den Zinndialkylverbindungen sich die Anlagerungsfähigkeit auf Ammoniak und substituierte Ammoniake beschränkt, z. B.:

$$Sn^{(C_2H_5)_2}_{J_2}.2NH_3,\ Sn^{Br_2}_{(C_2H_5)_2}+2\text{Pyridin},$$

bei den Trialkylzinnverbindungen sich nur noch auf wenige stickstoffhaltige Moleküle wie Ammoniak, Anilin erstreckt und bei den Zinntetraalkylverbindungen überhaupt aufhört.

Die aufgeführten Beispiele geben eine schöne Demonstration für den qualitativ verschiedenen Wert, den dasselbe Elementaratom besitzt, je nach der schon mit ihm verbundenen Radikale.

Das wichtigste Resultat der Untersuchung ist jedoch der Nachweis, dafs, wenn überhaupt Additionsverbindungen entstehen, die Zahl der angelagerten Moleküle unabhängig erscheint von der Anzahl der vorhandenen Halogenatome, womit die Zurückführung der Bildungsursache der Molekülverbindungen auf die Bindefähigkeit der Halogenatome sehr unwahrscheinlich gemacht wird, trotzdem es bis jetzt nicht gelungen ist, Additionsverbindungen der Zinntetralkyle darzustellen und so den gesuchten Beweis in voller Schärfe durchzuführen.

In der überwiegenden Anzahl der bekannten und neu dargestellten Molekülverbindungen der Derivate des vierwertigen Zinns ist die Zahl der angelagerten Moleküle gleich zwei, speziell bei allen denjenigen Molekülverbindungen, bei denen Einlagerungen, wie sie bei den Hydraten und Metallammoniaksalzen oft konstatiert werden, ausgeschlossen erscheinen. Es ist deshalb wohl der Schlufs gestattet, dafs die Bildung dieser Additionsverbindungen nur durch die Annahme erklärt werden kann, dafs das Zinn in den Verbindungen, in denen es als vierwertiges Element wirkt, noch weitere stabile Atombindungen eingehen kann, d. h. dafs das vierwertige

Zinn mehr Radikale zu binden vermag als seine Valenzzahl voraussehen läfst. Im Folgenden berichtet Herr P. PFEIFFER über seine Untersuchung.

Experimenteller Teil.

I. Zinndiäthylsalze und ihre Additionsverbindungen.

1. Darstellung und Verhalten der Zinndiäthylsalze.

Als Ausgangsprodukt für sämtliche dargestellten Zinndiäthylverbindungen diente das Zinndiäthyljodid, das im wesentlichen nach den Angaben CAHOUR's[1] dargestellt wurde. Je 30 g Jodäthyl und 12 g Zinnfolie werden in einer Bombenröhre 20 Stunden lang auf etwa 150° erhitzt. Das entstandene, teils feste, teils flüssige Produkt wird mit Äther aufgenommen, und aus der filtrierten, ätherischen Lösung zunächst in einem Fraktionierkolben der Äther verjagt. Die rückständige, dunkelgefärbte Masse wird darauf im Vakuum überdestilliert, wobei sich ein hellgelb gefärbtes Destillat bildet, das bald erstarrt. Der so gebildete Krystallkuchen wird abgesaugt und auf der Thonplatte von noch anhaftender Mutterlauge getrennt; er stellt rohes, krystallisiertes Zinndiäthyljodid dar, das noch stark nach Zinntriäthyljodid riecht. Aus dem Filtrat kann, da es bald wieder erstarrt, noch mehr Zinndiäthyljodid gewonnen werden. Die schliefslich zurückbleibende, äufserst unangenehm riechende Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus Zinntriäthyljodid und wird auf dasselbe verarbeitet.

Das so erhaltene rohe Zinndiäthyljodid nach den Angaben CAHOUR's durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol zu reinigen und geruchlos zu machen, gelingt nur sehr schwierig, viel leichter führt folgender Weg zum Ziel. Das rohe Produkt wird in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, mit einigen Tropfen Wasser wieder ausgefällt und (nach dem Absaugen) auf der Thonplatte abgepresst. Wiederholt man diese Operation zwei bis dreimal, so erhält man ein vollkommen geruchloses und rein weifses Jodid mit den von CAHOUR angegebenen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt liegt bei 44°. Bei längerem Stehen färbt sich die Substanz unter geringer Zersetzung allmählich gelb.

[1] *Ann.* **114**, 354; **122**, 48.

Da das Molekulargewicht des Jodids noch nicht bekannt war, so wurde dasselbe zunächst bestimmt und zwar nach der BECKMANN'schen Siedemethode in absolutem Äther.

a) Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung des angewandten absoluten Äthers.

Substanz	Menge des Lösungsmittels	Menge der angewandten Substanz	Beobachtete Erhöhung	Molekul. Erhöhung
Diphenylamin	14.67	0.4772	0.401	20.8
„	14.67	0.8896	0.747	20.7
„	14.67	1.2268	1.025	20.7
			Mittel:	20.73

b) Molekulargewichtsbestimmung des Zinndiäthyljodids.

Lösungsmittel	Menge des Lösungsmittels	Menge der gelösten Substanz	Beobachtete Erhöhung	Gefund. Molekulargewicht
Äther C = 20.7	17.02	0.4739	0.125	460
	17.02	0.7779	0.211	448
	17.02	1.0483	0.286	444
	17.02	1.3227	0.360	447
			Mittel:	450
			Berechnet für $Sn\frac{(C_2H_5)_2}{J_2}$:	430

Nach dieser Bestimmung kommt dem Zinndiäthyljodid also die einfache Formel zu.

Die übrigen Zinndiäthylsalze werden am leichtesten aus dem Jodid über das Oxyd erhalten. Zur Darstellung des letzteren wurde Zinndiäthyljodid in wässerigem Alkohol gelöst und Ammoniak zugesetzt, worauf das Oxyd als weifser, amorpher Niederschlag ausfiel. Er wurde nach den Angaben CAHOURS durch Auswaschen mit heifsem Wasser und heifsem Alkohol gereinigt. Beim Lösen desselben in Jodwasserstoffsäure erhält man das ursprüngliche Jodid zurück, daneben aber auch einen Körper vom ungefähren Schmelzpunkt 130°, der in Methylalkohol sehr schwer, in Äther leicht löslich ist und wahrscheinlich ein Oxyjodid darstellt.

In Salzsäure und Bromwasserstoffsäure löst sich Zinndiäthyloxyd in der Kälte langsam, rascher dagegen in der Wärme. Da das sich bildende Chlorid resp. Bromid mit Wasserdämpfen äufserst leicht flüchtig ist, erwärmt man das Oxyd am besten am Rückflufskühler mit der bezüglichen Säure, wobei sich der gröfste Teil des entstandenen Salzes als ein schweres Öl abscheidet, welches beim Erkalten vollständig zu einem Aggregat von Prismen erstarrt. Das beste Umkrystallisationsmittel für beide Salze ist Ligroin, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte bedeutend schwerer löslich sind.

Zinndiäthylchlorid krystallisiert aus Ligroin in seideglänzenden, bis 3 cm langen Nadeln, die gegen 84—85° schmelzen; die geschmolzene Masse erstarrt beim langsamen Abkühlen zu einem Aggregat durchsichtiger Prismen. Beim Verdunsten einer kalten Ligroinlösung erhält man neben den Nadeln noch blättchenförmige Krystalle, die um einige Grade tiefer schmelzen, sich jedoch beim Schmelzen resp. Auskrystallisieren aus einer heifsen Ligroinlösung vollständig in die erstere Modifikation umwandeln. An der Luft (nicht dagegen im Exsiccator) werden die Nadeln resp. Prismen bald matt und zerfallen zu einem weifsen Pulver, womit gleichzeitig eine erhebliche Schmelzpunkterniedrigung (bis um 10°) verbunden ist.[1] Nach dem Erstarren stellt sich wiederum der ursprüngliche Schmelzpunkt ein.

Das Zinndiäthylbromid schmilzt bei 63° (in der Litteratur finden sich keine Angaben), zeigt also einen Schmelzpunkt, der fast genau in der Mitte zwischen dem des Chlorids und Jodids liegt. Ein ähnliches Verhältnis besteht übrigens zwischen den Siedepunkten der drei Salze. Jodid: S = 245°, Bromid: S = 232—333°, Chlorid: S = 220°. Eigentümlicherweise jedoch besitzt das Salz mit dem höchsten Schmelzpunkt den niedrigsten Siedepunkt. Aus Ligroin krystallisiert das Bromid in Prismen oder grofsen Tafeln von quadratischer Umgrenzung, die zunächst durchsichtig klar sind, aber bald trüb werden; daneben erhält man auch oft seideglänzende Nadeln.

Auf analoge Weise wie die Halogenide, nämlich durch Lösen des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure, erhält man das Sulfat; es krystallisiert beim freiwilligen Verdünsten seiner wässerigen Lösung

---

[1] Zur Beobachtung der Erniedrigung mufs man sehr rasch erhitzen, oder besser das Schmelzpunktröhrchen in schon ungefähr 70° heifse Schwefelsäure eintauchen.

in schönen, grofsen quadratischen Krystallen. Zum Unterschiede von den vorhergehenden Salzen schmilzt Zinndiäthylsulfat beim Erhitzen nicht, verflüchtigt sich auch, wie zu erwarten war, nicht mit Wasserdämpfen. Ein interessantes Ergebnis hatte die Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in Wasser nach der BECKMANN'schen Gefrierpunktsmethode. Es kam ganz reines, zu Leitfähigkeitsbestimmungen destilliertes Wasser zur Anwendung.

Menge des Wassers	Menge der gelösten Substanz	Gefundene Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
24.988	0.1037	0.0425	185
24.988	0.2118	0.0840	191
22.701	0.090	0.040	187

Berechnet für $Sn\frac{(C_2H_5)_2}{SO_4}$: 273. Berechnet für $\frac{1}{2}\left(Sn\frac{(C_2H_5)_2}{SO_4}\right)$: 136.5.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist das Sulfat in wässeriger Lösung zu einem grofsen Teile in die Ionen $Sn(C_2H_5)_2$ und SO_4 dissoziiert. Von Herrn Dr. MIOLATI beim Jodid und Chlorid ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben ein analoges Resultat.

Von Zinndiäthylsalzen neu dargestellt wurde ein Phosphat, dem nach der Analyse die Formel $Sn\frac{(C_2H_5)_2}{PO_4H}$ zukommt. Man löst das Oxyd in verdünnter Phosphorsäure, dampft die Lösung teilweise ein, filtriert und läfst auskrystallisieren. Man erhält so weifse, ziemlich grofse Nadeln. Beim Erhitzen geben sie unter Aufblähen Wasser ab. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigen sie gegen Wasser; sie lösen sich zunächst vollständig klar in demselben auf; die Lösung trübt sich jedoch bald, und es scheidet sich ein weifses, phosphorsäurehaltiges Pulver aus.

Analyse: 0.2120 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.082 g H_2O und 0.1373 g CO_2.

	Berechnet für $Sn\frac{(C_2H_5)_2}{PO_4H}$:	Gefunden:
H	4.1 %	4.3 %
C	17.6 „	17.7 „

Zur allgemeinen Charakterisierung der Zinndiäthylsalze möge noch ihr Verhalten gegen Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff erwähnt werden. Auf Zusatz von Ammon-

karbonat erhält man einen weifsen Niederschlag, offenbar das Zinndiäthylkarbonat darstellend, der sich im Überschufs des Fällungsmittels auflöst, um auf Zusatz von Säuren wieder auszufallen. Beim Versuch, den Körper zu isolieren, verliert er rasch einen Teil seiner Kohlensäure. Mit Schwefelammonium erhält man ebenfalls einen weifsen Niederschlag, der sich gleich nach Entstehung klar im Überschufs von $(NH_4)_2S$ auflöst, nach einiger Zeit jedoch seine vollständige Löslichkeit verliert. Aus der Schwefelammoniumlösung läfst sich mittels Salzsäure wieder der ursprüngliche Körper ausfällen, der sich nach diesen Reaktionen unzweifelhaft als Zinndiäthylsulfid erweist. Man sollte nun erwarten, mit Schwefelwasserstoff einen mit dem obigen identischen Niederschlag zu bekommen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man erhält der Hauptsache nach ein schweres Öl, dessen Natur noch nicht erforscht wurde.

Bevor zur Beschreibung der Additionsprodukte übergegangen wird, möge noch kurz ein Versuch erwähnt werden, der angestellt wurde, um stereoisomere Zinnsalze zu erhalten. Nach der Anschauung des einen von uns sollte eine Verbindung $Sn{(C_2H_5)_2 \atop X_2}$ in zwei Formen auftreten, indem bei Annahme einer Verteilung der 4 Gruppen um das Zinnatom in einer Ebene, eine Cis- und eine Transkonfiguration möglich wäre:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & X \\ & Sn & \\ C_2H_5 & & X \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} X & & C_2H_5 \\ & Sn & \\ C_2H_5 & & X \end{matrix}$$

Cis-Form. Trans-Form.

Da nun das Zinndiäthylsulfat aus stereochemischen Gründen nur in der Cis-Form auftreten kann, und ferner die gewöhnlichen Zinndiäthylhalogenide die Trans-Verbindungen sein müssen — weil überhaupt Trans-Formen allgemein die beständigeren sind — so sollte man erwarten, aus dem Sulfat durch Umsatz mit Baryumjodid ein zu dem bekannten isomeres Jodid zu erhalten; wie jedoch das Experiment zeigte, ist das so erhaltene Jodid in Bezug auf äufseren Habitus und Schmelzpunkt mit dem längst bekannten vollständig identisch.

II. Additionsprodukte der Zinndiäthylsalze.

Die Additionsfähigkeit der Zinndiäthylsalze erwies sich als sehr beschränkt, indem sich nur Ammoniak und dessen Substitutionsprodukte anzulagern vermögen, von letzteren allerdings

sowohl primäre, wie sekundäre und tertiäre Basen. Genauer untersucht wurden die Ammoniak-, Pyridin- und Anilinadditionsverbindungen. Das im Laufe der Untersuchung verwandte Pyridin wurde vorher mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und dann fraktioniert. Benutzt wurde die zwischen 114—115° übergehende Hauptfraktion.

1. Dichlorodiäthyldipyridinzinn,[1] $SnCl_2 \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ (NC_5H_5)_2\end{matrix}$.

Dieser Körper bildet sich beim Zusammengeben der Komponenten unter starker Wärmeentwickelung. Beim Umkrystallisieren aus Pyridin (worin er sich in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löst) erhält man ihn bei langsamer Abkühlung in fast centimetergroſsen, vollständig durchsichtigen Prismen, die gegen 130° schmelzen, beim Erkalten jedoch nur unvollständig wieder erstarren. Aus seiner Lösung in heiſsem, absolutem Alkohol krystallisiert er beim Erkalten unverändert aus; ein ähnliches Verhalten zeigt er gegen Ligroïn. Von seinem Grundkörper, dem Zinndiäthylchlorid, unterscheidet er sich scharf durch seine Schwerlöslichkeit in Äther; auch von Benzol wird er nur schwierig aufgenommen. Beim Liegen an der Luft verliert er allmählich Pyridin. Um ihn vor Zersetzung zu schützen, bewahrt man ihn am besten in einer Pyridinatmosphäre auf. Das letztere gilt auch von den beiden folgenden Additionsprodukten.

Analyse I: 0.1541 g Substanz ergaben 0.0705 g H_2O und 0.2370 g CO_2.
II: 0.1678 g „ „ 0.0765 g H_2O und 0.2536 g CO_2

Berechnet für $Sn(C_2H_5)_2Cl_2(NC_5H_5)_2$:		Gefunden: I.	II.
H	4.9 %	5.1	5.1 %
C	41.5 „	41.9	41.2 „

2. Dibromodiäthyldipyridinzinn, $SnBr_2 \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ (NC_5H_5)_2\end{matrix}$.

Übergieſst man Zinndiäthylbromid mit Pyridin, so vereinigen sich beide Körper unter starker Wärmeentwickelung. Das erhaltene Additionsprodukt wurde analog dem vorigen Körper aus Pyridin umkrystallisiert. Es erscheint in Prismen, die sich häufig zu rhombischen Tafeln vereinigen und unter vorhergehendem Erweichen bei

[1] Das Prinzip der Nomenklatur siehe A. Werner, *Z. anorg. Chem.* **14**, 21.

140° schmelzen, und zwar, wie die dabei stattfindende Gasentwickelung anzeigt, unter Zersetzung. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner Beständigkeit ist es das vollkommene Analogon des Chlorokörpers.

Analyse: 0.1356 g Substanz ergaben 0.1680 g CO_2 und 0.0520 g H_2O.

Berechnet für $Sn(C_2H_5)_2Br_2(N(C_5H_5))_2$:		Gefunden:
C	34.1 %	33.8 %
H	4.1 „	4.2 „

3. Dijododiäthyldipyridinzinn, $SnJ_2\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(NC_5H_5)_2\end{matrix}$.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt genau nach der bei den vorhergehenden Verbindungen angegebenen Methode. Umkrystallisiert wurde wiederum aus Pyridin. Er bildet weifse, prismatische Krystalle, die gegen 117° schmelzen, sich leicht in Alkohol lösen, schwerer jedoch in Benzol und Ligroïn. Von den analogen Dichloro- und Dibromokörpern unterscheidet er sich namentlich durch seine viel gröfsere Unbeständigkeit. Auch in sorgfältig verschlossenen Gefäfsen aufbewahrte Krystalle färben sich allmählich, wahrscheinlich unter Jodabscheidung, gelb.

Analyse: 0.1922 g Substanz ergaben 0.2040 g CO_2 und 0.0562 g H_2O.

Berechnet für $Sn(C_2H_5)_2J_2(NC_5H_5)_2$:		Gefunden:
C	28.7 %	28.9 %
H	3.4 „	3.2 „

4. Additionsprodukte von Anilin an Zinndiäthylchlorid und -jodid.

Während Zinntetrachlorid und Zinntriäthyljodid nach den vorliegenden Angaben mit Anilin Additionsprodukte von einheitlicher Zusammensetzung geben, ist dies, wie die unten angegebenen Analysen zeigen, beim Zinndiäthylchlorid nicht der Fall. Es scheint, dafs sich, je nachdem die Lösung des Additionsproduktes in Anilin längere Zeit erwärmt wird, oder der auskrystallisierte Körper mehr oder weniger lang mit Anilin in Berührung bleibt, verschiedenartige Gleichgewichtszustände zwischen Anilin, Zinndiäthylchlorid und den Additionsprodukten herausbilden. Einzelne Analysen differieren um mehr als 10% im Kohlenstoffgehalt.

Analyse I:	0.1201 g Substanz	ergaben	0.0648 g H_2O	und	0.1782 g CO_2.
II:	0.1440 g „	„	0.0703 g H_2O	und	0.2234 g CO_2.
III:	0.1500 g „	„	0.0647 g H_2O	und	0.1662 g CO_2.
IV:	0.1580 g „	„	0.0711 g H_2O	und	0.1734 g CO_2.
V:	0.0976 g „	„	0.0498 g H_2O	und	0.1220 g CO_2.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	40.5	41.8	30.2	29.9	34.1 %
H	6.0	5.4	4.8	5.0	5.7 „

Berechnet für

	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2.C_6H_5NH_2$:	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2(C_6H_5NH_2)_2$:
C	35.3 %	44.3 %
H	5.0 „	5.5 „

I. und II., aufserdem III. und IV. sind je Proben gleicher Darstellung; in V. blieben die ausgeschiedenen Krystalle einige Tage lang in Berührung mit der Mutterlauge.

Ganz analoge Resultate wurden erhalten, als statt Zinndiäthylchlorid das zugehörige Jodid angewandt wurde. Mehrere Verbrennungen der erhaltenen Molekülverbindung ergaben für Kohlenstoff Werte, welche zwischen den für die Körper ($SnJ_2(C_2H_5)_2.C_6H_5NH_2$ und $SnJ_2(C_2H_5)_2(C_6H_5NH_2)_2$ berechneten lagen.

5. Dichlorodiäthyldiamminzinn, $SnCl_2\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}$.

Zwecks Darstellung dieses Additionsproduktes löst man Zinndiäthylchlorid in absolutem Äther und leitet einen durch Natronkalk scharf getrockneten Ammoniakstrom ein. Es scheidet sich dann bald ein amorphes, weifses Pulver aus, welches auf eine Thonplatte abgeprefst und in einem Natronkalkexsiccator in einer Ammoniakatmosphäre aufbewahrt wird. Der so erhaltene Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, überhaupt in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Wasser, rascher durch Kalilauge, wird er zersetzt. Beim Erhitzen findet ebenfalls Zersetzung statt, ohne dafs die Substanz vorher schmilzt.

Analyse: Die Analyse wurde derart ausgeführt, dafs die Verbindung mit Kalilauge zersetzt, und das sich entwickelnde Ammoniakgas in eine bestimmte Menge $^1/_{10}$-norm. Salzsäure geleitet wurde. Der Überschufs an Salzsäure wurde mit $^1/_{10}$-norm. Alkali zurücktitriert. Als Indikator diente Methyl orange. 0.1497 g Substanz neutralisierten 10.35 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

	Berechnet für $Sn(C_2H_5)_2Cl_2(NH_3)_2$:	Gefunden:
N	9.9 %	9.65 %

6. Dijododiäthyldiamminzinn, $SnJ_2\begin{smallmatrix}(C_2H_5)_2\\(NH_3)_2\end{smallmatrix}$.

Dieses Anlagerungsprodukt, ganz analog dem Chlorokörper dargestellt, ist auch in seinen Eigenschaften das vollkommene Analogon des letzteren. Wie alle organischen Jodverbindungen des Zinn färbt es sich bei längerem Stehen unter geringer Zersetzung gelb. Erwähnenswert wäre noch seine (wie auch des Chlorkörpers) Löslichkeit in den verschiedenartigsten Aminen, wie Anilin, Pyridin u. s. w. Mit Dipropylamin findet unter Gasentwickelung Bildung einer neuen Verbindung, wahrscheinlich eines Dipropylaminadditionsproduktes statt, welches im Überschufs der Base nur äufserst schwer löslich ist.

Analyse. Dieselbe wurde wie die des vorigen Körpers ausgeführt. Angewandt wurden zwischen 0.3 und 0.4 g Substanz. Während sich für obige Formel 6.0 % N berechnet, fand ich in zwei Substanzproben verschiedener Darstellung 5.5 und 5.6 % N. Eine Verbindung mit nur 1 Mol. NH_3 würde 3.1 % verlangen.

Das Dibromodiäthylamminzinn entspricht in seinen Eigenschaften durchaus dem Chloro- und Jodokörper, wurde jedoch nicht analysiert.

II. Versuche mit Zinntriäthyljodid, Zinntetraäthyl, Zinntetraphenyl und Bleitetraphenyl zur Darstellung von Additionsprodukten.

Zinntriäthyljodid und Zinnteträthyl wurden nach den Angaben Ladenburg's[1] dargestellt. Zu 100 g pulverisiertem Zinnnatrium (Gehalt 14 % Na) giebt man in einem mit Rückflufskühler versehenem Kolben 80 g Jodäthyl und erwärmt das Gemisch schwach. Es tritt dann eine äufserst heftige Reaktion ein, so dafs der Kolben mit Wasser gekühlt werden mufs. Nach Beendigung derselben erwärmt man solange auf 150°, bis nur noch schwaches Sieden stattfindet, läfst erkalten und destilliert den Kolbeninhalt ab. Man erhält so ein Gemisch von Jodäthyl, Zinntriäthyljodid und Zinnteträthyl. Durch fraktionierte Destillation gelingt es leicht, zunächst das Jodäthyl von den beiden übrigen Verbindungen abzuscheiden. Auch die Trennung des Zinntriäthyljodids vom Zinnteträthyl läfst sich gut durchführen, da ihre Siedepunkte ziemlich weit auseinander liegen (ersteres siedet bei 231°, letzteres bei 181°). Doch enthält das so dargestellte Zinnteträthyl, namentlich bei der Verarbeitung kleinerer Mengen, immer noch etwas Zinntriäthyljodid beigemengt,

[1] *A. Spl.* 8, 77.

was an dem scharfen Geruch desselben zu erkennen ist und daran, dafs eine Probe, mit einem Tropfen Anilin versetzt, noch eine weifse Trübung, resp. einen Niederschlag erzeugt. Die vollständige Trennung gelingt leicht durch Lösen in absolutem Äther und Durchleiten eines trockenen Stromes Ammoniak. Es bildet sich so in Äther unlösliches $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, welches abfiltriert wird. Durch Destillation der klaren, ätherischen Lösung erhält man dann vollkommen geruchloses, höchstens etwas ätherartig riechendes Zinntetrāthyl, das auch mit Anilin keine Spur einer Trübung zeigt.

Rohes Zinntriäthyljodid bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Zinndiäthyljodids (siehe vorigen Abschnitt) und kann durch fraktionierte Destillation vollständig gereinigt werden.

Die so erhaltenen beiden Körper, Zinntriäthyljodid und Zinntetrāthyl, sollten nun als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Molekülverbindungen dienen. Man kennt bisher folgende drei, hierher gehörende Verbindungen, welche alle Zinntriäthyljodid als Grundkörper enthalten:

$Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, $Sn(C_2H_5)_3J.2C_5H_{11}NH_2$, $Sn(C_2H_5)_3J.2C_6H_5NH_2$.

Die Darstellung der letzteren wurde zunächst wiederholt, da Cahours dieselbe aus Alkohol umkrystallisiert hatte, und man so nicht sicher war, ob in der That nicht mehr als zwei Moleküle Anilin angelagert werden. Denn es war a priori nicht unmöglich, dafs ein zunächst gebildetes höheres Additionsprodukt unter dem Einflufs der dissoziierenden Kraft des Alkohols einen Teil seines Anilins abgegeben hatte. Zinntriäthyljodid und Anilin vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung. Ein Teil des so erhaltenen Produktes wurde aus Alkohol, in dem es äufserst leicht löslich ist, ein anderer Teil aus Anilin umkrystallisiert. Die gebildeten Krystalle bestanden in beiden Fällen aus glänzenden, weifsen Blättchen und zeigten denselben Schmelzpunkt von 58°. Beim Erkalten erstarrten die geschmolzenen Massen und schmolzen dann beim Erwärmen wieder bei derselben Temperatur. Geht schon aus diesen Thatsachen hervor, dafs das von Cahours dargestellte Produkt in der That den Maximalgehalt an Anilin aufweist, indem es identisch ist mit dem aus Anilin, dem einen der eventuellen Spaltungsstücke, umkrystallisierten Körper, so wird diese Schlufsfolgerung noch durch eine Stickstoffbestimmung des letzteren bestätigt.

Analyse. Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt, indem die Substanz mit 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 1 g ent-

wässertem Kupfersulfat und 10 g Kaliumsulfat versetzt, mit Kalilauge das gebildete Ammoniak frei gemacht, und letzteres in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure aufgefangen wurde.

Die von 0.1822 g entwickelte Ammoniakmenge gebrauchte zur Neutralisation 6.95 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

Berechnet für $Sn(C_2H_5)_3J(C_6H_5NH_2)_2$:	Gefunden:
N 5.4 %	5.3 %

In betreff dieses Anilinadditionsproduktes ist besonders seine aus dem obigen hervorgehende, relativ grofse Beständigkeit wichtig, die auffällig wäre, wenn ihm die ältere Formel:

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad H_2 \quad H_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\;\; | \\ (C_2H_5)_3SnN - N-J \\ \quad\quad\quad | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad C_6H_5 \; C_6H_5 \end{array}$$

mit einer Stickstoffkette zukäme. Auch die grofse Löslichkeit in Alkohol spricht gegen eine ammoniumähnliche Formulierung.

Ich versuchte nun, zum Vergleiche mit den Pyridinadditionsverbindungen der Zinndiäthylsalze, auch an Zinntriäthyljodid Pyridin anzulagern. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche waren jedoch erfolglos. Die beiden Komponenten mischten sich beim Zusammengeben, jedoch ohne merkbare Wärmetönung; auch die Abkühlung auf 0° hatte keine Bildung eines festen Körpers zur Folge. Dagegen gelingt es leicht andere Amine, wie Piperidin und Dipropylamin an das Jodid zu addieren; doch boten die erhaltenen Substanzen zu wenig Interesse und wurden deshalb nicht analysiert.

Vollständig negativ verliefen die Versuche mit Zinntetráthyl. Dieser Körper scheint überhaupt keine Additionsverbindungen mehr zu bilden. Ich habe die verschiedenartigsten Oxyde, Sulfide und Nitride auf denselben einwirken lassen, ohne dafs jedoch das geringste Anzeichen von Vereinigung zu bemerken gewesen wäre. Dieses eigentümliche Verhalten des Zinntetráthyls kann, wie oben erwähnt, sehr gut zur Trennung desselben von Zinntriäthyljodid benutzt werden, indem letzteres mit Ammoniak sofort einen weifsen Niederschlag erzeugt.

Nun wäre es aber, wie aus der Einleitung hervorgeht, für die endgültige Entscheidung in betreff der Konstitution der Molekülverbindungen äufserst wichtig gewesen, Additionsprodukte von solchen Zinnverbindungen zu erhalten, welche keine abdissoziierbaren, negativen Reste mehr enthalten; ich versuchte daher mit Zinntetraphenyl, in welchem die fast indifferenten Alkylgruppen des Zinntetráthyls durch die negativeren Phenylradikale ersetzt sind, zum

Ziele zu gelangen, und stellte dasselbe zu diesem Zwecke nach den Angaben von POLIS[1] dar.

200 g Brombenzol wurden mit 170 g Zinnnatrium (25 % Na, 75 % Sn) und etwas Essigester am Rückflufskühler langsam erwärmt und dann 30 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene, dunkelgefärbte Produkt wurde mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten desselben setzte sich das rohe Zinntetraphenyl als gelb bis braun gefärbte Masse ab. Die Reinigung des Produktes ist nach den Angaben von POLIS sehr umständlich. Dieser Forscher krystallisierte unter Zusatz von Tierkohle etwa 10—12 mal aus heifsem Benzol und dann noch aus Äther und Chloroform um. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Sache durch Ersatz des Benzols durch Pyridin, in welchem Zinntetraphenyl in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen sehr schwer löslich ist. Schon nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren, ohne Zusatz von Tierkohle, erhält man ein durchaus farbloses, in Nadeln krystallisiertes Präparat von dem angegebenen Schmelzpunkt. Sehr schön krystallisiert es auch aus Dipropylamin und zwar in Form von vollständig durchsichtigen Prismen. Überhaupt zeigte es sich, dafs Zinntetraphenyl in den verschiedenartigsten organischen Basen und Sulfiden leicht löslich ist. Es scheidet sich jedoch beim Erkalten aus, ohne Lösungsmittel addiert zu haben.

Speziell für Dipropylamin und Piperidin wurde der Beweis hierfür folgendermafsen geliefert. Eine gewogene Menge des auskrystallisierten Produktes wurde mit ungefähr 20 ccm $^1/_{10}$-normaler Salzsäure versetzt, darauf $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und die Salzsäure mit $^1/_{10}$-normaler Kalilauge zurücktitriert. Es ergab sich folgendes:

1. Zinntetraphenyl, umkrystallisiert aus Dipropylamin.

a) 0.2806 g Substanz wurden mit 20.15 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure versetzt Beim Zurücktitrieren gebraucht 19.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.27 % N.

b) 0.1302 g Substanz wurden mit 20.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure versetzt. Neutralisation nach Zusatz von 19.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.16 % N.

2. Zinntetraphenyl, umkrystallisiert aus Piperidin.

0.2048 g Substanz wurden mit 17.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure versetzt. Neutralisation nach Zusatz von 16.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge.

Gefunden: 0.2 % N.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2916.

Der gefundene Stickstoffgehalt ist demnach so gering, dafs er nur von mechanisch eingeschlossener Base herrühren kann.

Nachdem ich so auch mit Zinntetraphenyl keinen Erfolg gehabt hatte, hoffte ich mit Bleitetraphenyl bessere Resultate zu erzielen und zwar auf Grund der Angabe, dafs einige Bleidiphenylsalze ($Pb(C_6H_5)_2(NO_3)_2.2H_2O$, $Pb(C_6H_5)_2(CH_3COO)_2.2H_2O$) mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren, eine Eigentümlichkeit, die den analogen Zinnsalzen durchaus fehlt. Ich glaubte hieraus den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die Tendenz, Molekülverbindungen zu bilden, beim Blei ausgeprägter sei als beim Zinn, und es deshalb nicht undenkbar sei, mit Bleitetraphenyl zum Ziele zu gelangen. Dieser Körper wurde ebenfalls nach den Angaben von Polis[1] dargestellt.

100 g Brombenzol wurden mit 100 g gepulverten Bleinatrium und etwas Essigester 60 Stunden lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt, die entstehende braune Flüssigkeit vom Rückstand abgegossen, und letzterer mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die aus Benzol erhaltene Krystallmasse stellte ein Gemisch von Bleitetraphenyl und Diphenyl dar. Durch Behandlung mit Alkohol, in welchem Lösungsmittel letztere Verbindung leicht löslich ist, gelang es leicht sie von einander zu trennen.

Leider waren auch in diesem Falle wieder alle Versuche, Additionsprodukte zu erhalten, erfolglos. Weder mit Sulfiden noch mit Nitriden konnte irgend ein Resultat erzielt werden. Für Dipropylamin und Diäthylsulfid ergiebt sich dies aus folgenden Daten:

1. Beitetraphenyl, umkrystallisiert aus Dipropylamin.

0.0917 g Substanz wurden mit 10.3 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl versetzt. Nach 1 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade waren zur Neutralisation 10.3 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH erforderlich, also 0.00 % N.

2. Bleitetraphenyl, umkrystallisiert aus Diäthylsulfid.

0.0490 g Substanz verloren nach 2 stündigem Erhitzen auf 120° 0.0002 g.

Ein interessantes Resultat erhielt ich beim Versuch, HCl anzulagern. Als in die Lösung des Bleitetraphenyls in absolutem Chloroform ein trockener HCl-Strom eingeleitet wurde, schieden sich bald glänzende, weifse Blättchen ab. Dieselben stellten jedoch nicht das erwartete Additionsprodukt dar, sondern höchst wahrscheinlich, wenigstens den Eigenschaften nach zu schliefsen, das schon von Polis auf anderem Wege erhaltene Bleidiphenylchlorid. Dieses Er-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 716.

gebnis ist um so eigentümlicher, als nach POLIS konz. HCl auf Bleitetraphenyl erst von 230° ab einwirkt, und zwar unter Bildung von Bleichlorid.

III. Additionsverbindungen des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche sich aus der Betrachtung der mit Zinnchlorid und Zinnbromid erhaltenen Molekülverbindungen ergeben, sind schon im theoretischen Teil der Arbeit auseinandergesetzt worden, so dafs hier gleich mit der Beschreibung der dargestellten Körper begonnen werden kann.

Bemerkt mag noch werden, dafs das zu diesen Versuchen verwandte, wasserfreie Zinnbromid nach der schönen Methode von LORENZ[1] dargestellt wurde. Ich beginne mit der Beschreibung der Sulfidadditionsprodukte.

1. Tetrachlorobisdimethylsulfidzinn, $Sn^{Cl_4}_{[S(CH_3)_2]_2}$.

Die Reaktion zwischen wasserfreiem Zinnchlorid und Methylsulfid verläuft unter starker Wärmeentwickelung so heftig, dafs man kühlen mufs. Das entstehende Additionsprodukt läfst sich nur ziemlich schwierig aus Methylsulfid umkrystallisieren, da es in letzterem, auch in der Wärme, sehr wenig löslich ist. Es stellt eine weifse, krystallinische Masse dar, welche sich mit Wasser sofort zersetzt und beim Aufbewahren, auch in geschlossenen Gefäfsen, allmählich zerfliefst, wie es scheint, unter Zerfall in die beiden flüssigen Komponenten.

Analyse. Die Zinnbestimmung dieser, wie auch der folgenden Verbindungen, wurde derart ausgeführt, dafs eine gewogene Menge der Substanz in Wasser geworfen, und das Zinn mittels einer konz. Lösung von Ammonnitrat als Zinndioxyd (durch Erhitzen auf dem Wasserbade) ausgefällt wurde.

0.2602 g Substanz ergaben 0.1010 g SnO_2.

Berechnet für $SnCl_4.2(CH_3)_2S$:	Gefunden:
Sn 30.9 %	30.6 %

2. Tetrachlorobisdiäthylsulfidzinn, $Sn^{Cl_4}_{[S(C_2H_5)_2]_2}$.

Giebt man zu wasserfreiem Zinnchlorid Äthylsulfid, so vereinigen sich beide unter starker Wärmeentwickelung zu einem festen, weifsen

[1] *Z. anorg. Chem.* 9, 365.

Körper. Aus Äthylsulfid umkrystallisiert, bildet er ziemlich grofse, weifse Prismen, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 101—102° unter Zersetzung schmelzen. In feuchter Luft zerfliefsen sie unter Wasseraufnahme; beim Verrühren mit Wasser scheidet sich sofort eine ölige Schicht von Äthylsulfid ab. Um sie vor Zersetzung zu schützen, bewahrt man sie am besten im Exsiccator in einer Äthylsulfidatmosphäre auf.

Analyse. I. 0.3270 g Substanz ergaben 0.1105 g SnO_2.
II. 0.1649 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.0708 g H_2O und 0.1291 g CO_2.

Berechnet für $SnCl_4.2(C_2H_5)_2S$:		Gefunden:
H	4.5 %	4.8 %
C	21.8 „	21.5 „
Sn	27.0 „	26.6 „

3. Tetrachlorobisdiisoamylsulfidzinn, $Sn{Cl_4 \atop [S(C_5H_{11})_2]_2}$.

Man erhält diesen Körper durch Zusammengeben der Komponenten als schneeweifse, krystallinische Masse, welche äufserst leicht zerfliefslich und zersetzlich ist. Der Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt liegt bei 64°.

Analyse. 0.1975 g Substanz ergaben 0.0486 g SnO_2.

Berechnet für $SnCl_4.2(C_5H_{11})_2S$:		Gefunden:
Sn	19.6 %	19.4 %

Eine Verbindung mit nur 1 Mol. Isoamylsulfid würde 27.2 % Sn verlangen.

4. Tetrabromobisdimethylsulfidzinn, $Sn{Br_4 \atop [S(CH_3)_2]_2}$.

Diese Verbindung stellt eine krystallinische Masse dar, welche äufserst leicht zersetzlich ist und ziemlich scharf bei 85—87° schmilzt. Interessant ist, dafs dieses Additionsprodukt, obgleich die Komponenten farblos sind, intensiv gelb gefärbt ist. Dasselbe gilt von den beiden folgenden Körpern. Da die Farbe bei der Zersetzung mit Wasser vollständig verschwindet, so scheint sie für die betreffenden Verbindungen charakteristisch zu sein und nicht etwa von irgendwelchen Zersetzungsprodukten herzurühren.

Analyse. 0.3618 g Substanz ergaben 0.0977 g SnO_2.

Berechnet für $SnBr_4.2S(CH_3)_2$:		Gefunden:
Sn	21.2 %	21.3 %

5. Tetrabromobisdiäthylsulfidzinn, $Sn^{Br_4}_{[S(C_2H_5)_2]_2}$.

Zinnbromid und Äthylsulfid vereinigen sich beim Zusammengeben unter starker Wärmeentwickelung, so dafs es zweckmäfsig ist, mit kaltem Wasser zu kühlen. Durch Umkrystallisieren aus Äthylsulfid erhält man das Additionsprodukt in Form von grofsen, schwefelgelben, durchsichtigen Prismen, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind. An der Luft zerfliefsen sie; mit Wasser zersetzen sie sich sofort unter Abscheidung von Athylsulfid. Der Schmelzpunkt liegt bei 84° (unscharf).

Analyse. I. 0.3912 g Substanz ergaben 0.096 g SnO_2.

II. 0.3005 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.0832 g H_2O und 0.1643 g CO_2.

Berechnet für $SnBr_4.2S(C_2H_5)_2$:		Gefunden:
H	3.2 %	3.1 %
C	15.5 „	14.9 „
Sn	19.2 „	19.3 „

6. Tetrabromobisdiisoamylsulfidzinn, $Sn^{Br_4}_{[S(C_5H_{11})_2]_2}$.

Dieser Körper bildet, aus Amylsulfid umkrystallisiert, schwefelgelbe Krystalle, die bei 45—46° schmelzen und in ihren Eigenschaften vollständig den vorhergehenden Verbindungen entsprechen.

Analyse. 0.1839 g Substanz ergaben 0.0355 g SnO_2.

Berechnet für $SnBr_4.2(C_5H_{11})_2S$:		Gefunden:
Sn	15.1 %	15.2 %

Die im folgenden zu beschreibenden Pyridinanlagerungsprodukte an Zinnchlorid und Zinnbromid wurden zum Vergleiche mit den analogen Körpern der Zinndiäthylreihe dargestellt. Als interessantes Resultat hat sich herausgestellt, dafs in beiden Fällen, gleichviel also, ob 4 oder 2 Halogenatome im Molekül vorhanden sind, auf 1 Molekül Halogenid 2 Moleküle Pyridin kommen [$SnX_4(NC_5H_5)_2$, $Sn(C_2H_5)_2X_2(NC_5H_5)_2$].

7. Tetrachlorodipyridinzinn, $Sn^{Cl_4}_{(NC_5H_5)_2}$.

Zinntetrachlorid und Pyridin vereinigen sich mit einander unter starker Wärmeentwickelung zu einem amorphen, weifsen Pulver, das in Alkohol, Äther, Pyridin, überhaupt in allen gebräuchlichen Lö-

sungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Durch Kochen mit Methylalkohol findet Verlust an Pyridin statt. Wie aus diesen Eigenschaften hervorgeht, beschränkt sich die Analogie von $SnCl_4(NC_5H_5)_2$ und den oben beschriebenen Verbindungen $Sn(C_2H_5)_2X_2(NC_5H_5)_2$ lediglich auf die Zusammensetzung.

Analyse. 0.2157 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0530 g H_2O und 0.2292 g CO_2.

Berechnet für $SnCl_4(NC_5H_5)_2$:		Gefunden:
H	2.4 %	2.8 %
C	28.6 „	29.0 „

8. Tetrabromodipyridinzinn, $Sn{Br_4 \atop (NC_5H_5)_2}$. (?)

Analog der vorigen Verbindung dargestellt, bildet der bromhaltige Körper ebenfalls eine weifse, amorphe Masse, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und beim Erhitzen nicht schmilzt. Beim Aufbewahren in freier Luft zersetzt sie sich.

Analyse. I. 0.1034 g Substanz ergaben 0.022 g H_2O und 0.0800 g CO_2.
II. 0.0902 g Substanz ergaben 0.018 g H_2O und 0.0706 g CO_2.

Berechnet für $SnBr_4(NC_5H_5)_2$:		Gefunden: I.	II.
H	1.7 %	2.4	2.3 %
C	20.1 „	21.1	21.3 „

Diese Analysenzahlen stimmen schlecht auf die obige Formel, jedoch ergeben sich bei Annahme anderer Zusammensetzungen noch gröfsere Abweichungen.

Während, wie aus dem obigen hervorgeht, Sulfide und Pyridin sich einfach an das Zinnhalogenid addieren, findet mit Alkoholen gleichzeitig Anlagerung und Umsetzung statt. Man kann sich den Verlauf des Prozesses so vorstellen, dafs zunächst Addition zweier Moleküle Alkohol erfolgt und dann erst 1 Mol. Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure abgespalten wird. Folgende Gleichungen mögen dies erläutern:

$$SnX_4 + 2O{<}{H \atop R} = Sn{X_4 \atop \left(O{<}{H \atop R}\right)_2}, \quad Sn{X_4 \atop \left(O{<}{H \atop R}\right)_2} = SnOR{X_3 \atop O{<}{H \atop R}} + HX.$$

Es ist nicht unmöglich, dafs in einzelnen Fällen, zumal bei Anwendung tiefer Temperaturen, das primäre Anlagerungsprodukt zu fassen sein wird. In der Litteratur werden in der That zwei derartige Körper beschrieben: $SnCl_4.2C_2H_5OH$ und $SnCl_4.2C_5H_{11}OH$; jedoch bedürfen diese Angaben wohl dringend der Nachprüfung, zumal ich bei 0° nur die Verbindung $SnCl_3(OC_2H_5)C_2H_5OH$ darstellen konnte, welche, wie ich zufällig nach Fertigstellung der Arbeit fand, schon von G. Fischer[1] untersucht wurde, der ebenfalls angiebt $SnCl_4.2C_2H_5OH$ nicht erhalten zu haben. In betreff der Eigentümlichkeit, dafs in den Alkoholeinwirkungsprodukten nur 5 Coordinationsstellen besetzt sind, wäre noch zu erwähnen, dafs die Verbindung von Zinnbromid mit Äther nach Nickles[2] der analogen Formel $SnCl_4O(C_2H_5)_2$ entspricht.

9. $Sn\begin{matrix}Cl_3 \\ OC_2H_5 \\ O\langle^{H}_{C_2H_5}\end{matrix}$.

Kühlt man Zinnchlorid und absoluten Alkohol auf —10° ab und giebt beide Körper vorsichtig zusammen, so bildet sich ein weifses, krystallinisches Pulver, welches auf der Thonplatte abgeprefst und mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Es entspricht nach Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig den Angaben Fischer's.

Analyse. 0 5330 g Substanz ergaben 0.2543 g SnO_2 und 0.7391 g AgCl.

Berechnet für $Sn^{Cl_3}_{OC_2H_5}.C_2H_5OH$:		Gefunden:
Sn	37.6 %	37 6 %
Cl	33.65 „	34.25 „

10. $Sn\begin{matrix}Br_3 \\ OC_2H_5 \\ O\langle^{H}_{C_2H_5}\end{matrix}$.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Zinnbromid als eine weifse, krystallinische, leicht zersetzliche Masse. Sie ist in Wasser äufserst schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich.

---

[1] *Monatshefte* 5, 427.

[2] *Journ. pr. Chem.* 36, 146.

Analyse. I. 0.2148 g Substanz ergaben 0.0717 g SnO_2.
II. 0.1468 g „ „ 0.0488 g SnO_2.
III. 0.2676 g „ „ 0.0882 g SnO_2.

Berechnet für $SnBr_3OC_2H_5.C_2H_5OH$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Sn 26.5 %	26.3	26.2	26.0 %

$$11.\ Sn\begin{cases}Br_3\\OC_5H_{11}\\O\langle^{H}_{C_5H_{11}}\end{cases}.$$

Fügt man wasserfreies Zinnbromid zu Amylalkohol, so tritt äufserst starke Erwärmung ein, so dafs mit Wasser gekühlt werden mufs. Es bildet sich so eine weifse, krystallinische Masse, welche auf der Thonplatte abgeprefst wird. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich.

Analyse. I. 0.1083 g Substanz ergaben 0.0412 g H_2O und 0.0879 g CO_2.
II. 0.1634 g „ „ 0.0461 g SnO_2.
III. 0.1486 g „ „ 0.0413 g SnO_2.

Berechnet für $SnBr_3OC_5H_{11}.C_5H_{11}OH$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H	4.3 %	4.2	—	— %
C	22.5 „	22.1	—	— „
Sn	22.3 „	—	22.2	21.9 „

Zum Schlusse möge noch eine kurze Übersicht der bisher bekannten, resp. von mir neu dargestellten Additionsprodukte der Verbindungen des vierwertigen Zinns gegeben werden (letztere sind mit einem Sternchen versehen worden).

Übersicht über die Moleküladditionen der Verbindungen des vierwertigen Zinns.

1. Halogenidadditionsprodukte (Halogendoppelsalze).

Halogenidadditionsprodukte sind nur von Verbindungen des Typus SnX_4 darstellbar und zwar von $SnCl_4$, $SnBr_4$ und $SnFl_4$. Fast

alle bisher erhaltenen Doppelsalze entsprechen der Formel $SnX_4.2XM$. Nur Zinnfluorid vermag sich aufser mit 2 auch noch mit 4 Molekülen eines Alkalifluorids zu vereinigen. Folgende Beispiele mögen genügen:

Chlorosalze.	Bromosalze.	Fluorosalze.
$SnCl_4.2NaCl.6H_2O$.	$SnBr_4$ $2NaBr.6H_2O$.	$SnFl_4.2KFlH_2O$.
$SnCl_4.2KCl$.	$SnBr_4.2LiBr.6H_2O$.	$SnFl_4.2NaFl$.
$SnCl_4.2NH_4.Cl$.	$SnBr_4.2KBr$.	$SnFl_4.2NH_4Fl$.
$SnCl_4.2NOCl$.		$SnFl_4.3KFl.HFl$.
		$SnFl_4.4NH_4Fl$.

Auch die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren $SnCl_4.2HCl.6H_2O$ und $SnBr_4.2HBr.8H_2O$ sind bekannt und zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus, indem sie sich in wässeriger Lösung nicht hydrolytisch in ihre Komponenten, sondern elektrolytisch in die Ionen $SnBr_6$ und $SnCl_6$ einerseits und 2H andererseits spalten.

2. Oxydadditionsprodukte.

Von Oxyden hat man bisher mit Sicherheit nur Wasser, Äther und Oxalester zu addieren vermocht und zwar nur an Zinnchlorid und -bromid. Die beschriebenen Zinnchloridhydrate sind

$$SnCl_4.3H_2O,\ 4H_2O,\ 5H_2O,\ 8H_2O,\ 9H_2O,$$

während man von Zinnbromid nur das Hydrat $SnBr_4.4H_2O$ zu kennen scheint.

Das Ätheradditionsprodukt an Zinnbromid besitzt nach NICKLES[1] die Formel

$$SnBr_4(C_2H_5)_2O.$$

Ob der Ätherzinnchloridverbindung die analoge Formel

$$SnCl_4(C_2H_5)_2O$$

zukommt, ist noch nicht sichergestellt. Es stehen sich hier die Angaben von LEWY[2] und COLDRIGE[3] gegenüber, von denen ersterer die obige Formel annimmt, letzterer dagegen der Verbindung die Zusammensetzung $SnCl_4.2(C_2H_5)_2O$ zuerteilt.

Hier anschliefsen möchte ich einen etwas komplizierteren Körper, ein Vereinigungsprodukt von Zinnchlorid und Oxaläther, dem die Formel:

---

[1] *Jahresber.* **1861**, 200.
[2] *Journ. pr. Chem.* **36**, 146.
[3] *Chem. Zeitung* (1890) **1**, 953.

$$SnCl_4 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_9 \end{matrix}$$

zukommt; er wurde von LEWY[1] erhalten.

Einfache Alkoholadditionsprodukte scheinen nicht zu existieren. Zwar behaupten verschiedene Forscher derartige Körper erhalten zu haben,

ROBIQUET:[2] $SnCl_4.2C_2H_5OH$, COLDRIGE:[3] $SnCl_4.5C_2H_5OH$,
BAUER:[4] $SnCl_4.2C_5H_{11}OH$;

jedoch ergiebt sich aus den Beobachtungen von G. FISCHER,[5] mit denen auch die meinigen übereinstimmen, dafs, wenigstens bei 0°, eine Verbindung der Zusammensetzung $SnCl_4.2C_2H_5OH$ nicht zu isolieren ist, dafs sich vielmehr sofort ein Molekül HCl abspaltet, unter Bildung von

$$SnCl_3OC_2H_5.C_2H_5OH.$$

Hierdurch wird auch die Existenz der von BAUER beschriebenen Verbindung $SnCl_4.2C_5H_{11}OH$ zweifelhaft, zumal es mir gelang, durch Einwirkung von Zinnbromid auf Amylalkohol, die Verbindung

$$Sn^{Br_3}_{OC_5H_{11}}.O{<}^{H}_{C_2H_5} \quad *$$

darzustellen. Auch das analoge Äthylalkoholat

$$Sn^{Br}_{OC_2H_5}.O{<}^{H}_{C_5H_{11}} \quad *$$

wurde erhalten.

3. Sulfidadditionsprodukte.

Aufser einer von COLDRIGE[6] beschriebenen Verbindung

$$SnCl_4.5H_2S\ (?)$$

kannte man bisher überhaupt noch keine Repräsentanten dieser Körperklasse. Es gelingt nun, wie ich fand, leicht, organische Sulfide an Zinnchlorid und Zinnbromid zu addieren, nur mufs man für absolute Trockenheit der Komponenten sorgen. Folgende Körper wurden dargestellt:

---

[1] *Journ. pr. Chem.* 37, 480.
[2] *Jahresber.* 1854, 560.
[3] *Chem. Zeitung* (1890) 1, 953.
[4] *Ann.* 147, 249.
[5] *Monatsh. Chem.* 5, 427.
[6] *Chem. Zeitung* (1890) 1, 953.

$SnCl_4.2(CH_3)_2S$*	$SnBr_4.2(CH_3)_2S$*
$SnCl_4.2(C_2H_5)_2S$*	$SnBr_4.2(C_2H_5)_2S$*
$SnCl_4.2(C_5H_{11})_2S$*	$SnBr_4.2(C_5H_{11})_2S$*

Sie stellen sich den von DEMARÇAY[1] beim Titan

$(TiCl_4.2(C_2H_5)_2S)$

und von BLOMSTRAND[2] beim Platin

$(PtCl_4.2(C_2H_5)_2S$ u. s. w.)

erhaltenen Produkten vollständig an die Seite.

4. Nitridadditionsprodukte.

Diese Verbindungsklasse enthält zahlreiche Repräsentanten, und wir begegnen hier zum ersten Male Additionsverbindungen der Zinnalkylhalogenide.

Interessant, wegen der Übereinstimmung in der Zusammensetzung, sind die Additionsprodukte mit dem einfachsten Nitrid dem Ammoniak. Bekannt, resp. von mir dargestellt, sind folgende:

$SnCl_4.4NH_3$(?)

$SnCl_4.2NH_3$	$Sn{(C_2H_5)_2 \atop Cl_2}.2NH_3$*	$Sn{(C_2H_5)_3 \atop J}.2NH_3$
$SnBr_4.2NH_3$	$Sn{(C_2H_5)_2 \atop J_2}.2NH_3$*	$Sn{(CH_3)_3 \atop J}.2NH_3$

Ähnliche Verbindungen vermögen die primären Amine zu bilden.

	$Sn{(C_2H_5)_3 \atop J}.2C_6H_5NH_2$
$SnCl_4.2C_6H_5NH_2$	$Sn{(CH_3)_3 \atop J}.2C_6H_5NH_2$
	$Sn{(C_2H_5)_3 \atop J}.2C_5H_{11}NH_2$

Sekundäre Amine, wie Piperidin, Dipropylamin und Methylanilin addieren sich ebenfalls leicht an Zinnhalogenide und Zinnalkylhalogenide, jedoch wurden die entstehenden Verbindungen nicht genauer untersucht.

In betreff der tertiären Amine hat sich zunächst das interessante Resultat ergeben, dafs sich Zinntriäthyljodid nicht mit Pyridin zu vereinigen vermag. Dagegen können mit SnX_4 und $SnX_2(C_2H_5)_2$ die folgenden, relativ beständigen Körper erhalten werden:

---

[1] BEILSTEIN (3. Aufl.) 1, 357.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] 38, 357.

$SnCl_4.2C_5H_5N$* $Sn\begin{matrix}Cl_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}.2C_5H_5N$*

$SnBr_4.2C_5H_5N$* $Sn\begin{matrix}Br_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}.2C_5H_5N$*

$Sn\begin{matrix}J_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}.2C_5H_5N$*

Bemerkenswert ist, dafs auch die organischen Nitrile, jedoch nur mit Zinntetrahalogenid, Produkte analoger Zusammensetzung bilden:

$SnCl_4.2NC.CH_3$, $SnCl_4.2NCC_2H_5$, $SnCl_4.2NC.C_6H_5$.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1898.

Titrimetrische Bestimmung einiger Metallsulfide.

Von

JOS. HANUS.

Zur Ermittelung des Schwefelwasserstoffes dient neben der Oxydationsmethode mittelst Jod auch das titrimetrische Verfahren mit Chamäleon,[1] indem der Schwefelwasserstoff mit Ferrichlorid unter Schwefelabscheidung sich oxydiert und das zugleich entstandene Ferrichlorid mit Chameleonlösung gemessen wird.

Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Oxydation des Trisulfids angewendet werden. Das Verhalten der Ferrisalze zu dem Trisulfid des Antimons läfst sich im Sinne der folgenden Gleichung erklären:

$$Sb_2S_3 + 5Fe_2O_3 = Sb_2O_5 + 10FeO + S_3,$$

bezw. bei Anwendung des Ferrisulfats zur Oxydation:

$$Sb_2S_3 + 5Fe(SO_4)_3 + 8H_2O = 2H_3SbO_4 + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + S_3.$$

Es war vor allem nötig, zu ermitteln, ob die Reaktion thatsächlich nach dieser Gleichung stattfindet. Zu diesem Behufe wurden folgende Lösungen bereitet:

a. 4 g reinen, mehrmals umkrystallisierten Brechweinsteins wurden in 1 Liter destill. Wasser gelöst; 50 ccm dieser Lösung enthalten 0.08668 g Sb_2O_3.

b. Eine Chamäleonlösung, welche in 1 Liter ca. 1 g $KMnO_4$ enthielt; 1 ccm dieser Lösung entsprach 0.00179 g Fe.

I. Versuch: 50 ccm der angesäuerten Lösung a wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene Sulfid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, samt Filter in ein Becherglas gebracht und 15 Minuten lang mit überschüssigem $Fe_2(SO_4)_3$ (2 g) gekocht. Zu

---

[1] MOHR, *Titriermethode* (5. Auflage), S. 212.

der braunen, trüben Flüssigkeit fügt man nach genügendem Abkühlen so viel konz. H_2SO_4, bis sich der Niederschlag völlig auflöst. Dann spült man die Flüssigkeit in einen 200 ccm fassenden Meſskolben, verdünnt nach der Abkühlung zur Marke und filtriert nach dem Durchmischen in ein trockenes Becherglas; von dem Filtrate wurden 100 ccm abgemessen und mit der Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung titriert.

Es wurden auf 200 ccm Filtrat 94.15 ccm Chamäleonlösung verbraucht, welche 0.1685 g Fe entsprechen.

II. Versuch. Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung betrug im Ganzen 94.10 ccm, entsprechend 0.1604 g Fe.

Da aber nach obiger Gleichung 1 Mol. Sb_2S_3 10 Mol. FeO bezw. 10 At. Fe entspricht, ist nach 1. Versuche:

0.1685 g Fe = 0.1016 g Sb_2S_3 oder 0.08701 g Sb_2O_3,

im 2. Versuche: 0.1684 g Fe = 0.101 g Sb_2S_3 oder 0.0865 g Sb_2O_3.

Die 50 ccm der in Arbeit genommenen Lösung enthalten aber 0.08668 g Sb_2O_3, es wurden also gefunden:

im 1. Versuche um 0.00033 g mehr,
„ 2. „ „ 0.00018 g weniger.

Damit wurde die Richtigkeit der obigen Gleichung, sowie auch deren genauer quantitativer Verlauf bewiesen. Bei den weiteren Versuchen, deren Ergebnisse ich am Ende dieses Abschnittes tabellarisch zusammengestellt habe, wurde folgende Arbeitsweise befolgt: Das gefällte und gewaschene Sulfid wurde in ein Becherglas gespült, unter Zusatz von überschüssigem, pulverigem $Fe_2(SO_4)_3$ 15 Min. gekocht und nach genügender Abkühlung so viel konz. H_2SO_4 zugefügt, daſs der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung überging, die klare Flüssigkeit in einen 200 ccm haltigen Meſskolben übergossen, nach der Abkühlung auf 200 ccm verdünnt, durch ein trockenes Filter filtriert, und von der so erhaltenen klaren Flüssigkeit 100 ccm zur Titrierung abgemessen.

Diese Methode gestattet das Antimon auch in einem Gemenge von $Sb_2S_3 + S_x$ zu bestimmen, da der abgeschiedene Schwefel keinerlei Einfluſs ausübt. Dagegen erhält man zu niedrige Resultate, wenn eine zur Auflösung des Niederschlages nicht hinreichende Menge H_2SO_4 angewendet war, oder wenn der Niederschlag eine längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden war, da das $Fe_2(SO_4)_3$ auf die sich dabei bildenden Oxysulfide ohne Einwirkung ist, wobei sich die genannten Oxysulfide als rotes Pulver am Boden des Gefäſses absetzen. Die richtigsten Resultate werden bei An-

wendung von etwa 0.2—0.3 g Sb_2S_3 erhalten, und genügen bei dieser Menge zur Auflösung des Niederschlages etwa 15 ccm konz. H_2SO_4.

Nach FRESENIUS[1] wurde gewichtsanalytisch von 100 Teilen Sb_2O_3 im Brechweinsteine 99.24 %, durch die jodometrische Methode sogar 101.3 %; durch die oben beschriebene Methode im Durchschnitt 100.18 % gefunden.

In Arbeit genommen Sb_2O_3 g	Gefunden Sb_2O_3 g	Differenz	Theorie Sb_2O_3 %	Gefunden Sb_2O_3 %	Differenz	Von 100 Teilen Sb_2O_3 gefunden
0.08668	0.08648	−0.0002	43.34	43.24	−0.10	99.80
0.04334	0.04355	+0.00021	43.34	43.55	+0.21	100.48
0.08668	0.08682	+0.00014	43.34	43.41	+0.07	100.16
0.08668	0.08694	+0.00026	43.34	43.47	+0.13	100.30
0.08668	0.08649	−0.00019	43.34	43.24	−0.10	99.78
0.08668	0.08694	+0.00026	43.34	43.47	+0.13	100.30
0.07576	0.07573	−0.00003	43.34	43.32	−0.02	99.96
0.08668	0.08645	−0.00023	43.34	43.23	−0.11	99.74
0.1300	0.1303	+0.0003	43.34	43.43	+0.09	100.23
0.13002	0.12996	−0.00006	43.34	43.32	−0.02	99.96
0.17336	0.1738	+0.00044	43.34	43.45	+0.11	100.30

Das Ferrisulfat reagiert auch mit Sulfiden anderer Metalle, insbesonders des Pb, Hg, Cu, Cd, Sn, As, Bi, und zwar kann man die Einwirkung auf die Sulfide des Pb, Hg, Cu, Sn durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$M^{II}S + Fe_2(SO_4)_3 = M^{II}SO_4 + 2FeSO_4 + S, \qquad (1)$$

wonach 1 ccm Chamäleonlösung $\frac{A.M^{II}O}{2Fe} = g\ M^{II}O$ entspricht, wenn 1 ccm der Chamäleonlösung A g Fe entspricht;

für As gilt die Gleichung:

$$As_2S_3 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + S_3, \qquad (2)$$

also 1 ccm Chamäleonlösung entspricht $\frac{A.As_2O_3}{10Fe} = g\ As_2O_3$,

für Bi_2S_3:

$$Bi_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + S_3, \qquad (3)$$

und 1 ccm $KMnO_4$: $\frac{A.Bi_2O_3}{6Fe} = g\ Bi_2O_3$.

[1] *Anleitung zur quant. chem. Analyse* (II. Bd.).

Die Anwendung dieser Reaktion auf Sn, Cd und teilweise auch auf Cu wird schon in MOHR's Titriermethode erwähnt.

PbS.

Ferrisulfat wirkt auf PbS schon in der Kälte oxydierend. Nach 2 Stunden war das PbS vollständig in das Sulfat überführt. Die dabei gebildete Menge des Ferrisalzes wurde mittels Permanganatlösung bestimmt und entsprach vollkommen der angewandten Sulfidmenge.

Zu den betreffenden Versuchen wurden folgende Lösungen bereitet:

a. 4 g reinen $Pb(NO_3)_2$ gelöst in 500 ccm; 25 ccm = 0.2 g $Pb(NO_3)_2$ oder 0.13466 g PbO.

b. Eine Chamäleonlösung, deren 1 ccm 0.00169 g Fe entsprach.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Antimonbestimmung.

Versuch I. Nach beendigter Oxydation wurden 39.9 ccm $KMnO_4$ verbraucht; es entspricht also 1 ccm Chamäleonlösung $\frac{0.13466}{39.90}$ = 0.003375 g PbO.

Versuch II. Verbrauch an Permanganatlösung 40 ccm; daraus 1 ccm $KMnO_4 = \frac{0.13466}{40} = 0.003366$ g PbO.

Der aus der Gleichung (1) berechnete Faktor 0.003367 g PbO differiert nur ganz unbedeutend von den gefundenen Werten, woraus man schliefsen kann, dafs die Reaktion nach der obigen Gleichung quantitativ verläuft.

Genaue Resultate erzielt man mit dieser Methode bei Anwendung von etwa 0.3 g PbS und überschüssigem Ferrisulfat. Falls eine gröfsere Menge PbS angewendet wird, so erweist sich die Dauer des Kochens 15 Minuten als nicht hinreichend, und es kann in solchen Fällen vorkommen, dafs selbst 30 Minuten zur Überführung der gangen Sulfidmenge in Sulfat nicht genügen.

Das ausgeschiedene $PbSO_4$ besitzt eine grauliche Farbe, die zur Titrierung vorbereitete Lösung ist grünlich.

Die analytischen Belege habe ich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

PbO abgewogen	PbO gefunden	Differenz	PbO gefunden
g	g	g	%
0.1332	0.1336	+0.0004	100.30
0.1332	0.1329	−0.0003	99.81
0.1332	0.1334	+0.0002	100.12
0.2674	0.2673	−0.0001	99.91
0.2978	0.2978	+0.0000	100.00
0.3777	0.3769	−0.0008	99.77
0.3916	0.3921	+0.0005	100.10
0.4142	0.4124	−0.0018	99.57
0.4921	0.4898	−0.0023	99.41
0.3594	0.3586	−0.0008	99.78

CuS und Cu_2S.

MOHR empfiehlt bei der Analyse eines Gemenges von $CuSO_4$, $FeSO_4$ ıd $ZnSO_4$, das Kupfer als CuS abzuscheiden und dieses nach vor- ıriger Oxydierung mittels $FeCl_3$ aus der dazu verbrauchten Menge s Ferrisalzes mit Chamäleon zu bestimmen.

Ich verfuhr bei der Verfolgung dieser Reaktion genau nach r oben bei der Antimonbestimmung mitgeteilten Methode; es lang mir jedoch nicht, selbst bei Anwenduug eines grofsen berschusses an $Fe_2(SO_4)_3$ uud durch anhaltendes Kochen das CuS er das Cu_2S vollständig in $CuSO_4$ überzuführen; stets blieb ein eil des Sulfides unverändert zurück, dieser Rückstand ist jedoch ihrscheinlich kein einfaches Sulfid, sondern ein Oxysulfid. Es ırden stets annähernd 98 % des angewandten CuS gefunden; falls eCl_3 als oxydierendes Mittel angewendet wurde, so stiegen diese 'erte bis auf etwa 99 %. Die zur Titrierung dienenende Flüssigkeit sitzt eine blaugrüne, die Endreaktion störende Farbe. Für genaue upferbestimmungen ist somit diese Methode nicht geeignet.

HgS und As_2S_3 wurden durch $Fe_2(SO_4)_3$, selbst bei andauernder inwirkung, nur unbedeutend oxydiert.

Bi_2S_3.

Verwendet wurde eine Lösung, welche 0.1794 g Bi_2O_3 in 25 ccm ıthielt. Die Permanganatlösung war von derselben Stärke wie bei oS; ebenso blieb die Arbeitsweise genau dieselbe wie bei PbS.

Versuch I. Auf 25 ccm der erwähnten Wismutlösung wurden ıch der Oxydation 77.10 ccm Chamäleonlösung verbraucht; es ırden also 0.1800 g Bi_2O_3 gefunden (nach Gleichung (2) berechnet).

Versuch II. Verbrauch an $KMnO_4$ 77.20 ccm, entsprechend 0.1802 g Bi_2O_3. Die kleinen Differenzen zwischen dem angewandten und gefundenen Gehalt an Bi_2O_3 liegen also in den unvermeidlichen Fehlergrenzen.

Bi_2S_3 oxydiert sich rasch und leicht durch Kochen mit $Fe_2(SO_4)_3$ unter gleichzeitiger Bildung eines weifsen Niederschlages, der sich nach Zusatz von konz. H_2SO_4 wieder auflöst; die filtrierte Lösung ist ganz klar, ein wenig grünlich gefärbt.

Bi_2O_3 abgewogen g	Bi_2O_3 gefunden g	Differenz g	Bi_2O_3 gefunden %
0.1199	0.1199	±0.0000	100.00
0.1199	0.1205	+0.0006	100.50
0.2399	0.2406	+0.0007	100.29
0.3597	0.3605	+0.0008	100.22
0.3884	0.3891	+0.0007	100.18

Vergleicht man die Einwirkung des $Fe_2(SO_4)_3$ auf die Sulfide der Gruppe As, Sb, Bi, so ergiebt sich daraus, dafs der Einflufs des genannten Eisensalzes mit zunehmendem Atomgewichte steigt; also dafs das letzte, das gröfste Atomgewicht besitzende Glied, sich am leichtesten oxydiert. Bei dem Antimon verläuft die Oxydation schon etwas schwieriger, die Lösung hat Neigung zur Bildung eines roten, dem Antimonzinnober ähnlichen Niederschlages, der wahrscheinlich ein Oxysulfid ist. Bei dem Arsen kann man eine vollständige Oxydation überhaupt nicht mehr erzielen. Ebenso wird PbS durch $Fe_2(SO_4)_3$ leichter oxydiert als CuS. Eine Ausnahme bildet die schwierige Oxydation des HgS, die vollständig der des As_2S_3 entspricht.

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1898.

Über einige Schwefelsalze.

Von

VL. STANEK.

I. Über die Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige Metallsulfide und über zwei neue Ammoniumsulfantimonite.

Es ist allgemein bekannt, dass viele Sulfide der Schwermetalle im Schwefelammonium unter gewöhnlichen Umständen nicht löslich sind. — Von Herrn Professor Preis aufgefordert, habe ich das Verhalten bei entsprechend erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke geprüft und erlaube mir die Ergebnisse einiger in dieser Richtung ausgeführten Versuche mitzuteilen:

Die betreffenden Sulfide wurden direkt vor der Benutzung durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die Lösung des betreffenden Metallsalzes hergestellt. — Das Metallsulfid wurde dann in einer dickwandigen, zugeschmolzenen Glasröhre mit weissem Schwefelammonium auf 150—200° erhitzt.

1. Silbersulfid (0.1 g Ag_2S) und 50 ccm Schwefelammonium wurden 4 Stunden lang auf 150—200° erhitzt. — Nach dem Erkalten wurden in der Röhre schön ausgebildete, stark glänzende schwarze Krystalle des Silbersulfids vorgefunden.

Derselbe Versuch wurde mit einer verhältnismäſsig gröſseren Menge Silbersulfid wiederholt (3 g Ag_2S und 50 ccm Schwefelammonium). — Es wurden kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle und Krystallkrusten gewonnen.

2. Das dem Silbersulfid analoge Thalliumsulfid verhält sich ähnlich, zeigt jedoch eine noch weit gröſsere Neigung zum Krystallisieren. — Nach 3stündigem Erwärmen mit Schwefelammonium wurde das Thalliumsulfid in zweierlei Formen krystallisiert gefunden und zwar teilweise in dünnen, sechsseitigen Blättchen, teilweise in Nadeln. — Gewöhnlich enstand ein Gemenge beider Formen. —

In dem ausgezogenen Ende der Röhre entwickelten sich besonders schöne Nadeln und waren sie zuweilen bis 15 mm lang und stark metallglänzend, schwarz mit blauem Reflex. — Die Blättchen hatten bis 1 mm im Durchmesser und waren weniger glänzend als jene nadelförmigen Krystalle. — Wie bei Silbersulfid, wurde auch hier bemerkt, dafs bei Benützung einer verhältnismäfsig gröfseren Menge des Thalliumsulfids, bei einer sonst gleichen Menge Ammoniumsulfid, die Krystalle viel undeutlicher ausgebildet sind.

Benutzt man anstatt des weifsen Sulfids eine Lösung des Ammoniumpolysulfids, so entstehen keine Krystalle, sondern schwarze, glänzende, weiche Stückchen von Thalliumsulfid.

3. Etwas anders, als die beiden vorhergehenden, verhielt sich das Kupfersulfid, welches selbst nach 8stündigem Erhitzen auf die oben angegebene Temperatur krystallisiert nicht erhalten werden konnte. — Bei Benutzung von 50 ccm Ammoniumsulfid und etwa 0.1 g Kupfersulfid bildete sich blofs eine geringe Menge dünner, violetter, stark glänzender sechsseitiger Blättchen, welche meistens an jene Seite des Rohres anhafteten, welche direkt die Eisenröhre berührte, in der die Erhitzung stattfand. — Ein grofser Teil des verwendeten Kupfersulfids blieb unverändert.

4. Die Sulfide des Cadmiums und des Zinks werden durch Erhitzen mit Schwefelammonium in ein fein krystallinisches Pulver umgewandelt.

5. Das schwarze Quecksilbersulfid übergeht beim Erhitzen mit Schwefelammonium in Zinnober.

6. Die Sulfide des Kobalts, Nickels, Eisens, Wismuts und Bleis wurden sichtlich nicht geändert durch 8stündiges Erhizen mit Schwefelammonium auf 200°.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde auch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Antimonsulfid geprüft, wobei es gelang, zwei krystallinische, bisher unbekannte Ammoniumsulfantimonite darzustellen.

1. Grobgekörnter Antimonit wurde mit frisch bereitetem Schwefelammonium übergossen. — Schon nach Verlauf einiger Minuten begannen kleine gelbe Krystalle an den Kanten sich abzuscheiden, welche nach einiger Zeit gröfsere Dimensionen annahmen (bis 2 mm Länge). — Nach etwa 12stündigem Einwirken wurden die Antimonitstücke herausgenommen, die Krystalle rasch abgelöst, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther abgespült, zwischen Filtrierpapier rasch getrocknet und analysiert.

Es wurde folgende prozentische Zusammensetzung von zweierlei Präparationen gefunden:

	I.	II.	
NH_4	7.22 %	7.56 %	
Sb	50.89 „	50.63 „	
S	27.82 „	27.37 „	
H_2O	14.07 „	14.44 „	(aus der Differenz).
	100.00 %	100.00 %	

Diese Zusammensetzung entspricht einem Ammoniummetasulfantimonite von der Formel: $NH_4SbS_2.2H_2O.[(NH_4)_2S.Sb_2S_3.4H_2O]$, welcher folgende Zusammensetzung entspricht:

NH_4	7.6 %
Sb	50.4 „
S	26.9 „
H_2O	15.1 „
	100.0 %

Dieses Präparat bildet dünne, gelbe, vierseitige, violett fluoreszierende Nadeln oder Blättchen. — An der Luft ändern sie sich rasch und nehmen eine braunrote Farbe an. — Im Wasser ist es unlöslich. — Schon durch schwaches Erwärmen verliert es einen Teil des Schwefelammoniums und alles Wasser und nimmt eine rote Farbe an, wobei sich die Form der Krystalle nicht ändert. — Der Verlust beim Erwärmen auf 105° bis zum konstanten Gewichte betrug 22.13 % und es hinterbleibt ein anderes, an Antimonsulfid reicheres Ammoniumsulfantimonit, welches, wie weiter mitgeteilt wird, auf eine andere Weise direkt hergestellt werden kann. — Durch verdünnte Säuren wird das erstere Präparat zersetzt; es scheidet Antimonsulfid ab unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff. — In Kalilauge wird es unter Ammoniakbildung gelöst.

Ein dieser Ammoniumverbindung analoges Natriumsalz erhielt Unger[1] in Form eines braunen amorphen Pulvers.

Das analoge Kaliumsalz krystallisiert in roten, in Wasser löslichen Krystallen.

Erhitzt man gewöhnliches orangerotes Antimonsulfid oder gepulvertes Antimonit mit weifsem Schwefelammonium in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, so entsteht eine schön rote, krystallinische Verbindung, welche folgendermafsen zusammengesetzt ist:

---

[1] *Arch. Pharm.* 1879.

	I. Aus amorphem Sb_2S_3:	II. Aus Antimonit:
NH_4	4.44 %	4.46 %
Sb	64.12 „	65.20 „
S	30.20 „	30.45 „
	98.76 %	100.11 %

Die Resultate dieser Analysen weisen auf ein wasserfreies Ammoniumsulfantimonit hin, von der Formel: $(NH_4)_2Sb_4S_7[(NH_4)_2S.2Sb_2S_3]$, welcher folgende theoretische Zusammensetzung entspricht:

NH_4	4.86 %
Sb	64.87 „
S	30.27 „
	100.00 %

Es bildet mikroskopische Nadeln, zwischen welchen Gruppen von bis 5 mm langen, nadelförmigen Krystallen untermischt sind. — An der Luft ist diese Verbindung vollkommen beständig und wird selbst bei 200° noch nicht zersetzt; erhitzt man höher, so zersetzt sie sich in Antimonsulfid und Schwefelammonium. Selbst in siedenden Wasser löst sie sich nicht. — Gegen Säuren und Laugen verhält sie sich wie das vorhergehende Präparat.

Durch Erwärmen auf 105° verliert, wie oben erwähnt wurde, das erst beschriebene Präparat: $NH_4SbS_2.2H_2O$, einen Teil des Schwefelammoniums und sämtliches Wasser und geht in das zweite, eben beschriebene Salz $(NH_4)_2Sb_4S_7$ über. — Dieser Zersetzung entspricht ein theoretischer Gewichtsverlust von 22.26%; gefunden wurde 22.13%.

Das analoge Kalisalz krystallisiert in roten, 3 Moleküle Wasser enthaltenden Krystallen, welche am Licht braun bis schwarz werden.— Sie entstehen aus der verdünnten Lösung des Antimonsulfids in Kaliumsulfid durch Abdampfen im Vakuum (Ditte).

Kohl[1] erhielt durch Zugabe von Alkohol zur Lösung des Antimonsulfids im Ammoniumsulfid leicht gelbe, im Wasser leicht lösliche Krystalle, welche er für Ammoniumsulfantimonit hielt, während dieselben, wie in der nachfolgenden Mitteilung nachgewiesen werden wird, Ammoniumsulfantimonat sind.

[1] *N. Br. Arch.* 1879.

II. Ammoniumsulfantimonate und Sulfostannate.

a. Ammoniumsulfantimonate.

Von diesen Verbindungen ist in der Litteratur blofs angegeben, dafs durch Auflösung des Antimonpentasulfids in Schwefelammonium eine gelbe Lösung entsteht, welche sich beim Konzentrieren, sowie durch Alkoholzusatz, zersetzt.[1]

Wenn man auf ein Gemisch von grob gekörntem Antimonit und Schwefelblüte einige Tage lang rotes Schwefelammonium einwirken läfst, und die so erhaltene, abfiltrierte Lösung mit Alkohol vermischt, so scheidet sich ein fein krystallinischer Niederschlag ab; wurde jedoch der Alkohol vorsichtig auf die Oberfläche der Lösung aufgegossen, so schieden sich allmählich grofse, bis 2 ccm lange, sattgelbe Prismen in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ab.

Bei der Analyse verschiedener, auf oben angegebene Weise erhaltener Präparate wurden sehr wenig übereinstimmende Resultate erhalten; es waren dieselben keine reinen Verbindungen, sondern mit Schwefel und Ammoniumpolysulfid verunreinigt.

Die Analysen ergaben:

NH_4	17.10—19.34 %
Sb	36.42—37.34 „
S	45.83—46.03 „

Die Darstellung der reinen Verbindung unterliegt jedoch keinen Schwierigkeiten. — Die auf obige Weise erhaltenen Krystalle werden nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol in siedendem, weifsem Schwefelammonium gelöst und die heifse Lösung filtriert. — Beim Abkühlen scheiden sich schwach glänzende, gelbliche, fast weifse undurchsichtige kleine Krystalle ab, welche sich nach der Entfernung der Mutterlauge schnell zersetzen und braun werden. — Im Wasser lösen sie sich leicht, und auch diese Lösung wird an der Luft zersetzt und scheidet binnen kurzem braune Flocken ab.

Verdünnte Säuren zersetzen die Lösung ebenso leicht unter Abscheidung von Antimonpentasulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. — Beim Glühen in Kohlensäure entweichen Ammoniumsulfid und Schwefel und hinterbleibt Antimontrisulfid.

Die Analyse der so gereinigten, zwischen Filtrierpapier rasch

---

[1] *Pogg. Ann.* 52, 93.

gepreſsten und sogleich untersuchten Verbindung, ergab folgende Zahlen:

	I. Präparation:		II. Präparation:	
NH_4	17.22	17.65 %	17.49	18.01 %
Sb	38.91	39.00 „	38.40	39.26 „
S	43.56	42.31 „	42.11	42.28 „
	99.69	98.96 %	98.00	99.55 %

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(NH_4)_3SbS_4$, welche erfordert:

NH_4	17.88 %
Sb	39.74 „
S	42.38 „
	100.00 %

Die analysierte Verbindung ist mithin wasserfreies Orthoammoniumsulfantimonat: $(NH_4)_3SbS_4$.

Die Differenzen in den oben angegebenen Resultaten der Analyse werden leicht durch die groſse Unbeständigkeit des Präparats erklärt, indem sich dasselbe schon beim Abwägen zu zersetzen beginnt.

Ich untersuchte ferner, ob es nicht möglich wäre, ähnlich wie bei dem Ammoniumsulfantimonit, ein an Antimonsulfid reicheres Salz zu gewinnen. — Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung des Orthoammoniumsulfantimonats mit Antimonpentasulfid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt. — Anstatt, daſs jedoch ein neues Sulfantimoniat entstanden wäre, wie zu erwarten war, bildete sich das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Ammoniumsulfantimonit $(NH_4)_2Sb_4S_7$,

$$2(NH_4)_3SbS_4 + Sb_2S_5 = (NH_4)_2Sb_4S_7 + 2(NH_4)_2S_2.$$

Neben dem soeben beschriebenen und von mir bereiteten wasserfreien Salze wurde im hiesigen Laboratorium schon früher ein gewässertes Salz: $(NH_4)_3Sb.S_4.4H_2O$ von Herrn H. Nemecek dargestellt.

Nach der mir von Seite des Herrn Professor Preis freundlichst zur Disposition gestellten Mitteilung wurde dieses Präparat folgender Weise dargestellt: Weiſses Schwefelammonium wurde mit Antimonpentasulfid gesättigt, die Lösung mit dem gleichen Volumen weiſsen Schwefelammoniums verdünnt und zu dieser Mischung Alkohol so lange zugesetzt, bis eine unbedeutende Fällung entstand. — Diese wurde abfiltriert und das klare Filtrat vorsichtig mit Alkohol überschichtet.

Bald darauf begannen sich büschelförmige Aggregate farbloser, nadelförmiger Kryställchen abzuscheiden, welche mittels der Wasserpumpe rasch auf einen Leinwandfilter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepresst wurden.

Die Analyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

NH_4	14.24	15.08	14.31 %	
Sb	32.56	31.21	32.36 „	
S	33.18	34.21	33.25 „	
H_2O	20.02	19.28	20.08 „	(aus der Differenz).
	100.00	100.00	100.00 %	

Die obige Formel: $(NH_4)_3SbS_4.4H_2O$ erfordert:

NH_4	14.47 %
Sb	32.09 „
S	34.21 „
H_2O	19.23 „
	100.00 %

Ich füge hinzu, dafs das bekannte von SCHIFF beschriebene Kaliumsulfantimonat die Formel: $K_3Sb.S_4.4^1/_2H_2O$ besitzt.[1]

b. Ammoniumsulfostannate.

KÜHN[2] erhielt bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Zinnhydroxyd und Zugabe von Alkohol zu der erhaltenen Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag; neben diesem bildeten sich langsam weifse Kryställchen.

DITTE[3] erhielt durch Lösen von Zinn in Ammoniumpolysulfid und Abdampfen im Vakuum gelbe Blättchen des Salzes $3SnS_2.^1/_2(NH_4)_2S.3H_2O$.

Wird weifses Schwefelammonium mit Zinndisulfid gesättigt, die Lösung mit dem gleichen Volumen Schwefelammonium verdünnt und mit Alkohol vermischt, so bilden sich gelbliche, blättrige Krystalle. — Manchmal schied sich anfangs eine ölige Flüssigkeit am Boden des Gefäfses ab, welche sich jedoch sehr rasch in einen Krystallbrei verwandelte.

Das so bereitete Präparat bildet dünne, gelbliche Täfelchen, welche nach Entfernung der Mutterlauge rasch an der Luft gelb

[1] SCHIFF, *Lieb. Ann.* **164**, 202.
[2] *Gmelin-Kraut Handbuch* **3**, 133.
[3] *Compt. rend.* **95**, 641.

werden. — Im Wasser sind sie leicht löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche sich später noch stärker trübt und Zinnsulfid abscheidet.

Eine vollkommen klare wässerige Lösung erhält man, wenn etwas Schwefelammon zugesetzt wird.

Säuren zersetzen das Präparat unter Abscheidung von Zinndisulfid und Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Die Analyse der zwischen Filtrierpapier abgepressten Präparate ergab:

	I.	II.	III.	
NH_4	12.12 %	12.19 %	12.63 %	
Sn	39.54 „	39.38 „	38.97 „	
S	31.33 „	31.66 „	31.59 „	
H_2O	17.01 „	16.77 „	17.01 „	(aus d. Diff.)
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	

Diese Zusammensetzung entspricht einem Ammoniumsulfostannat von der Formel: $(NH_4)_2SnS_3.3H_2O$.

NH_4	11.87 %
Sn	38.69 „
S	31.64 „
H_2O	17.80 „
	100.00 %

Ein Kaliumsulfostannat $K_2SnS_3.3H_2O$ erhielt DITTE[1] durch Kochen von Kaliumsulfid mit Zinn und Schwefel in Form von gelben, kleinen Krystallen. — Aus der Lösung dieser Verbindung scheidet Alkohol ein gelbes oder braunes Öl, welches auf 1 Molekül K_2SnS_3 9—10 Mol. Wasser enthält, ab.

Mit einem gröfseren Anteile von Krystallwasser wurde schon früher das Ammoniumsulfostannat im hiesigen Laboratorium von Herrn H. NEMECEK erhalten.

Schwefelammonium wurde mit Zinndisulfid gesättigt, die Lösung mit einem gleichen Volumen weifsen Schwefelammoniums verdünnt und Alkohol zugegeben, bis sich ein weisser pulveriger Niederschlag abzuscheiden begann. — Nach dem Abfiltrieren dieses Niederschlages wurde die Flüssigkeit vorsichtig mit Alkohol überschichtet.

[1] *Compt. rend.* 94, 1419, 95, 641 und *Chem. Centralbl.* 1882, 454.

Beim Stehen im geschlossenen Gefäfse schieden sich schöne, lange, perlmutterglänzende Nadeln ab, welche auf einem Leinwandfilter gesammelt, mittels Wasserpumpe rasch mit Alkohol gewaschen, zwischen Filtrierpapier ausgeprefst und sogleich analysiert wurden. — Es wurde gefunden:

NH_4	9.48 %	9.51 %	9.35 %	
Sn	31.04 „	31.15 „	31.36 „	
S	24.92 „	25.46 „	25.37 „	
H_2O	34.62 „	33.88 „	33.92 „	(aus d. Diff.)
	100.00 %	100.00 %	100.00 %	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $(NH_4)_2SnS_3.7H_2O$, welche erfordert:

NH_4	9.62 %
Sn	31.30 „
S	25.57 „
H_2O	33.51 „
	100.00 %

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1898.

Referate.

Gruppe VII: Halogene.

Geschichtlicher Überblick der verschiedenen Methoden zur Darstellung des Chlors, von L. Mond. Rede, gehalten in der chemischen Sektion der British Association zu Liverpool. (*Chem. News* **74**, 156.)

Aus der umfangreichen Abhandlung seien folgende Daten wiedergegeben:

Geber kannte die zerstörende Wirkung der durch Erhitzen von „aqua regia“ erhaltenen gelben Dämpfe.

Im Jahre 1774 stellte Scheele, der Entdecker des Chlors, diese gelben Dämpfe durch Erhitzen von Salzsäure mit Braunstein dar und betrachtete dieselben, gemäfs der herrschenden Theorie, als dephlogistisierte Salzsäure.

Lavoisier zeigte, dafs dieses Scheele'sche Gas sich in Wasser löst, und dafs aus dieser Lösung im Sonnenlicht Sauerstoff frei wird, während sich Salzsäure bildet. Dadurch wurde er zu dem Glauben geführt, dafs das Chlor oxydierte Salzsäure sei.

Berthollet wandte zuerst im Jahre 1785 die bleichenden Eigenschaften des Chlors an, und gab damit Veranlassung zur Bereitung des „Eau de Javelle“. Durch ihn wurde James Watt mit dem Bleichmittel bekannt, welcher diese Kenntnis mit nach Schottland nahm, wo im Jahre 1798 Charles Tennant zuerst die technische Darstellung von Chlorkalk begann.

Humphry Davy klärte dann im Jahre 1810 die wirkliche Natur der oxydierten Salzsäure auf, zeigte, dafs dieselbe keinen Sauerstoff enthielt, sondern ein elementarer Körper sei, und gab ihm den Namen Chlor.

Bald folgte dann die Verbindung der Chlordarstellung mit dem Le Blanc-Prozefs, bei welchem bis dahin die Salzsäure unbenutzt, zum grofsen Schaden der Umgebung, sich in der Atmosphäre verteilte.

Eine neue Methode, oder vielmehr die Anwendung der alten Methode von Geber, zur Darstellung des Chlors führte Dunlop im Jahre 1845 ein, indem er die Salpetersäurerückstände aus der Bereitung des Vitriolöls mit Kochsalz erhitzte, ein Verfahren, das noch heute teilweise angewandt ist, und dem man neue Bedeutung gerade in den letzten Jahren zu geben versucht, durch Überführung der nebenbei gebildeten Nitrososchwefelsäure in Salpetersäure, die man dann von neuem auf Kochsalz wirken läfst.

Die vielen Versuche, welche unternommen wurden, um die bei dem Salzsäure-Braunsteinverfahren gebildeten Manganverbindungen in Braunstein zurück

zuführen und von neuem für den Prozefs verwendbar zu machen, fanden schliefslich ihren Abschlufs in dem bekannten WELDON-Prozefs, nach welchem die Lösung der Mangansalze mit Kalkmilch behandelt und in das Gemisch Luft eingeblasen wird.

Eine ganz neue Methode zur Darstellung des Chlors führte DEACON ein, indem er Salzsäure mit Luft gemischt über erhitzte Thon- oder Bimsteinstücke, die mit Kupfersalzen getränkt waren, leitete.

Viele Versuche wurden gemacht, um das bei dem Ammoniak-Sodaprozefs entstehende Chlorammonium zur Darstellung von Chlor zu verwenden. In dem hauptsächlich vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren haben diese Bemühungen einen grofsen Erfolg gehabt. Nach diesem Verfahren werden die Chlorammoniumdämpfe über erhitzte Magnesia geleitet, das gebildete Chlormagnesium durch Erhitzen im Luftstrom zersetzt, und über die zurückgebildete Magnesia wieder Chlorammoniumdämpfe geleitet.

Ganz neue Gesichtspunkte eröffnete die elektrische Darstellung des Chlors, für welche in den letzten Jahren eine grofse Anzahl von Patenten genommen worden sind. Die hauptsächlichen Chlormengen werden auf diesem Wege durch Elektrolyse von Chlorkalium dargestellt, wobei als Nebenprodukt Ätzkali erhalten wird. Nach anderen Patenten werden Chloride von Schwermetallen (Zink, Blei, Kupfer etc.) elektrolysiert. Alle diese Verfahren bedürfen übrigens noch sehr der Vervollkommnung. (Siehe auch N. CARO, Darstellung von Chlor und Salzsäure, unabhängig von der LEBLANC-Soda-Industrie, 1893.)

E. Thiele.

Die Bildung von freiem Chlor beim Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat und Mangandioxyd (II. Mitteil.), von HERBERT MC LEOD. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1015.)

Durch verschiedene sorgfältige Versuche wird festgestellt, dafs beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Braunstein thatsächlich eine kleine Menge Chlor nicht — wie von anderer Seite behauptet wurde — Ozon gebildet wird. Die Chlorentwickelung soll eine Stütze sein für die Erklärung der katalytischen Wirkung des MnO_2 in diesem Prozefs, der nach dem Verf. nach folgenden Gleichungen verläuft:

1) $2MnO_2 + 2KClO_3 = K_2Mn_2O_8 + Cl_2 + O_2$.

2) $K_2Mn_2O_8 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O$.

3) $K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2$.

Rosenheim.

Chlor als Desinfektionsmittel, von G. C. CLAYTON. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 320.)

Die Anwendung von Chlor und Hypochloriten zur Abtötung von Krankheitskeimen wird besprochen. Vor Sublimat, Karbolsäure u. dgl. besitzt Chlor den Vorzug, dafs es Eiweifssubstanzen nicht wie diese koaguliert, sondern auflöst, wodurch es weit energischer wirkt.

Rosenheim.

Über die Trennung von Chlor und Brom, von H. BAUBIGNY und P. RIVALS. (*Compt. rend.* 124, 859.)

Das vorgeschlagene Verfahren zur Trennung von Brom und Jod beruht auf der Eigenschaft konz. Lösungen von Kupferchlorid durch Permanganat nicht angegriffen zu werden. Eine gleiche Lösung des Bromids wird unter Abscheidung von freiem Brom zersetzt.

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Lichtes auf Gasgemische, speziell auf Mischungen von Chlor und Wasserstoff, von A. GAUTIER und H. HÉLIER. (*Compt. rend.* **124**, 1128.)

Die beiden Gase bleiben in vollkommener Dunkelheit, trocken oder feucht, unbegrenzte Zeit ohne gegenseitige Einwirkung. Auch zeigt sich bei selbst sehr lange dauernder Beleuchtung durch eine Kerze keine chemische Einwirkung. *E. Thiele.*

Ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch, von J. M. PICKEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1942—1945.)

Die beschriebene Versuchsanordnung bietet den Vorteil, daſs das entwickelte Chlor nicht durch eine hohe Flüssigkeitssäule hindurchstreichen muſs, wie beim HOFMANN'schen Apparat, sondern nur mit dem — sehr kleinen — Volumen der Elektrolytenflüssigkeit zusammenkommt. Statt des entwickelten Chlors wird die von demselben verdrängte Luft gemessen. Die Ausführung des Apparates veranschaulicht die Figur im Original. *Rosenheim.*

Über die Zersetzung von Metallsulfaten durch Salzsäure, von A. COLSON. (*Compt. rend.* **124**, 81.)

Nachdem Verf. früher gezeigt hat, daſs die Einwirkung der Salzsäure auf Natriumsulfat durch die Bildung verschiedener bestimmter Sulfate kompliziert wird, hat er neuerdings das, nur ein bestimmtes Sulfat bildende, schwefelsaure Blei in dieser Richtung untersucht. Es zeigte sich, daſs die Salzsäure in gewisser Weise dissoziierend auf das schwefelsaure Blei wirkt, und Verf. schlieſst aus seinen Versuchen, daſs beim Ersatz einer flüchtigen Säure durch eine nicht flüchtige Säure von gleicher Stärke nicht nur die Flüchtigkeit der gasförmigen Säure in Betracht kommt. In fast allen Fällen spielt auch die Wärme oder der Druck eine bestimmte Rolle gerade so wie bei der Verdampfung des Wassers. *E. Thiele.*

Über die Reaktion der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan, von EUTHYME und BORIS KLIMENKO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 478—481.)

Um die Abhängigkeit der bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf $CoCl_2$ bezw. $MnCl_2$ entstehenden Oxydmengen Co_2O_3 resp. MnO_2 von den relativen Mengen der reagierenden Körper zu konstatieren, wurde einerseits ein und dieselbe Menge HClO mit verschiedenen Mengen $CoCl_2$ resp. $MnCl_2$, andererseits gleiche Teile von $CoCl_2$ resp. $MnCl_2$ mit verschiedenen Teilen HClO versetzt. In dem letzteren Fall wuchs die ausgeschiedene Oxydmenge beim Kobalt langsamer als in ersterem; während sich beim Mangan das umgekehrte Verhältnis zeigte. *Rosenheim.*

Über die Explosion von Chlorperoxyd, von H. B. DIXON und J. A. HARKER. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 789.)

In einer 9.9 m langen starken Glasröhre wurde ein Gemenge von ClO_2 und O zum Explodieren gebracht, und zwar durch die Explosion eines in einer anschlieſsenden Röhre befindlichen Knallgasgemisches. Zwei Messungen — die übrigen Versuche gingen alle verloren — gaben folgende Resultate:

Zusammensetzung der Mischung		Ausbreitung der Explosion m. pr. sec.
I. ClO_2	53.5	1065
O_2	46.5	
II. ClO_2	64.0	1126
O_2	36.0	

Ein Vergleich mit der nach BERTHELOT's Formel berechneten theoretischen Explosionsgeschwindigkeit ist nicht möglich, da die Bildungswärme von ClO_2 experimentell noch nicht festgestellt ist. Aus den obigen Werten würde sie sich zu —15.800 resp. 16.800 Kal. berechnen. *Rosenheim.*

Verbesserungen in der Fabrikation der Chlorate, von J. HARGREAVES. (*Mon. Scient.* [4] **9**, 37.)

Verbesserungen in der Fabrikation von Chloraten und den dabei benutzten Apparaten, von J. HARGREAVES. (*Mon. Scient.* [4] **11**, 37.)

Nach der Patentschrift werden die Rohmaterialien (Soda etc.) in bestimmten Apparaten der Einwirkung von Chlor ausgesetzt und dann mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Salze gereinigt. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene nebeneinander, von F. BLAU. (*Wiener Monatshefte* **17**, 547.)

Bekanntlich ist die Reaktion von Chlor auf Bromwasserstoff oder dessen Salze eine iml gewissen Sinne umkehrbare, indem das Brom ebenfalls Chlor aus seinen Metallverbindungen austreiben kann. Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen vor von POTILITZIN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1884**, 1308), BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, 761), HUMPIDGE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1884**, 1838) und RATHKE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1884**, 1445). Verf. hat diese noch mit manchen Fehlern behafteten Untersuchungen neu aufgenommen und die Einwirkung von Brom auf gelöstes Chlornatrium quantitativ verfolgt. Es ergab sich, daſs bei Anwendung von 31.51 g NaCl in 100 ccm H_2O und 1.0847 g Brom nach 6stündiger Dauer des Versuches und einer Temperatur von 12—13° im Rückstand 0.0248 g Brom vorhanden waren. Als Verhältnis der Affinitätskonstanten ergäbe sich daraus nach der Formel $k_2 = \frac{(A-C)(B-C)}{C^2}$ für k_2 der Wert 272.67. — Zur Bestimmung der Halogene wurde die BERGLUND'sche Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* **1885**, 184) angewandt. Die verdünnte Lösung der Halogene wird bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganat behandelt und dann das freigemachte Brom durch Destillation im Vakuum bei 26° in eine Vorlage übergeführt. Die Anwendung eines Luftstromes, die BERGLUND vorschreibt, gab nicht so gute Resultate, denn dieselbe Bromlösung enthielt nach diesem Verfahren nach 3 Stunden Brom, während bei der Destillation alles Brom in 4 Minuten übergegangen war. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Jod auf Zinnchlorür, von V. Thomas. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1092.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 14, 212 Ref.

Unterjodige Säure und deren Salze, von R. L. Taylor. (*Chem. News* 75, 97.)

Eine wässerige Jodlösung reagiert unter Zufügung von etwas Alkali nach der Gleichung $2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$. Beweis hierfür ist die intensiv bleichende Eigenschaft dieser Lösung. Die Lösung der Säure sowohl wie der Salze wird durch Kochen sofort zersetzt und zwar nach folgender Gleichung: $3HOJ = 2HJ + HJO_3$, wobei die entstehenden Komponenten gegenseitig unter Bildung von Jod auf einander einwirken. Ebenso scheint durch die Einwirkung verschiedener Salze auf wässerige Jodlösung unterjodige Säure gebildet zu werden. *E. Thiele.*

Über die Darstellung des Mangans im elektrischen Ofen, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 286.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 11, 300 R.

Über das Karbid des Mangans, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* 15, 1266.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 14, 232 Ref.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cupribromide, von H. Baubigny und P. Rivals. (*Compt. rend.* 124, 954.)

Das Permanganat verhält sich bei Einwirkung auf Cupribromide in neutraler Lösung ebenso wie gegen organische Substanz. Es treibt das Brom aus und oxydiert das Kupfer unter Bildung des Salzes $Mn_4O_{10}H_2K$. Letzteres reagiert mit dem Überschuſs des Kupfersalzes unter Bildung der Verbindung $(Mn_4O_{10}H_2)_2Cu$. *E. Thiele.*

Gruppe VIII: Schwere Metalle.

Verzinkung des Eisens auf elektrolytischem Wege, von Sherard Cowper-Coles. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 414.)

Um einen festen, glänzenden Zinkniederschlag auf Eisen zu erzielen, verwendet der Verf. eine Lösung von Zinksulfat vom spez. Gew. = 1.1770, der [illegible]s ihres Zinksulfatgehaltes an Eisenvitriol zugesetzt ist. Als Anode wird Blei verwendet. Über die technischen Details vergl. das Original. *Rosenheim.*

Die Zerstörung des Eisens durch rohen Teer, von F. J. R. Carulla. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 325.)

Roher Teer kann nicht zum schützenden Anstrich für Eisen verwendet werden, da er dieses durch seinen Phenolgehalt stark angreift. Aufkochen mit Leim vor dem Gebrauche macht ihn für den genannten Zweck geeignet. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von geschmolzenem Ätznatron auf Schmiedeeisen und Guſseisen, von Scheurer-Kestner. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1250.)

In Verfolg der Ursachen eines Fabrikunfalles hat Verf. die Einwirkung von geschmolzenem Ätznatron auf Schmiedeeisen und Guſseisen untersucht. Es ergab sich, daſs unter gewöhnlichem Druck das Schmiedeeisen stärker angegriffen wurde als Guſseisen. Bei erhöhtem Druck wird in gleichem Verhältnis die Einwirkung vergröſsert. *E. Thiele.*

Einwirkung des Wassers der Hubb-Coal-Mine auf Gufseisen, von FRANK W. DURKEE. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 849.)

Über das Härten des Stahls in Phenollösung, von LEVAT. (*Compt. rend.* 123, 945.)

Stahl, welcher in einer Lösung von käuflichem Phenol gehärtet war, zeigte gröfsere Härte, Elastizität und feinkörnigeres Gefüge als in gleicher Weise in Wasser gehärteter Stahl. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Eisenchlorür und Bromür, von V. THOMAS. (*Compt. rend.* 124, 366.)

Trockenes Eisenchlorür und -bromür absorbieren Stickoxyd unter Bildung der Verbindungen $2Fe_2Cl_4.NO_2$ und $2Fe_2Br_4.NO_2$. Die Verbindungen sind an trockener Luft beständig. *E. Thiele.*

Über die Flüchtigkeit der Ferrichloride, von H. W. TALBOT. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 52.)

Verf. hat die Flüchtigkeit von Ferrichlorid beim Erhitzen für sich, in Gegenwart von Ammoniumchlorid, und nascierendem Chlor untersucht und gelangt dabei zu dem für analytische Zwecke interessierenden Resultat, dafs unter den eingehaltenen Bedingungen kein Verlust an Eisen zu befürchten ist. Nur darf bei Gegenwart von Ammoniumchlorid nicht zu stark erhitzt werden. Ebenso kann bei Gegenwart von Königswasser ein geringer Verlust an Eisen möglich sein. *E. Thiele.*

Über die Darstellung des Eisenkarbids durch direkte Vereinigung des Metalles mit Kohlenstoff, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 124, 716.)

Aus den verschiedenen Untersuchungen über die Karbide des Eisens geht hervor, dafs Stahl und Gufseisen ein krystallisiertes Karbid enthalten, welches die Zusammensetzung Fe_3C hat und bei den metallurgischen Prozessen mit Leichtigkeit gewonnen werden kann. Beim Schmelzen von Eisen mit Kohle im elektrischen Ofen und langsamen Abkühlen der Schmelze findet man in derselben nur wenig chemisch gebundenen Kohlenstoff. Sättigt man aber geschmolzenes Eisen bei 3000° mit Kohlenstoff und kühlt dann plötzlich ab, so erhält man fast allen Kohlenstoff chemisch an Eisen gebunden. Das Karbid läfst sich leicht in reinem Zustande erhalten durch Behandeln der zerkleinerten Schmelze mit konz. rauchender Salpetersäure. In der Kälte wird das Karbid von derselben nicht angegriffen, während aller freier Kohlenstoff und alle sonstigen Kohlenstoffverbindungen oxydiert werden. Das Karbid besitzt die Zusammensetzung Fe_3C, bildet verhältnifsmäfsig grofse Krystalle und zeigt einen hohen Glanz. Das spez. Gew. ist 7.07 bei 16°. In der Kälte wird es durch trocknen Sauerstoff nicht angegriffen, zersetzt sich dagegen ziemlich schnell an feuchter Luft. Als feines Pulver verbrennt es schon an der Luft beim Erhitzen unter 150°. Konz. Säuren wirken erst beim Erwärmen, verdünnte Säuren lösen dagegen auch schon in der Kälte sehr schnell. Das Karbid zeigt also alle Eigenschaften der aus dem Stahl isolierten Eisenkohlenstoffverbindungen. *E. Thiele.*

Über das Karbid des geglühten Stahls, von F. MYLIUS, F. FOERSTER und G. SCHOENE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2991—2996.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 13, 38—58.

Ein reines Eisenkarbid, von E. D. Campbell. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 836.)

Stäbe von Tiegelgufsstahl wurden als Anoden in verdünnter Salzsäure durch einen Strom von 1 Amp. gelöst. Der Rückstand wurde sorgfältig geschlämmt und gewaschen, und es blieb schliefslich ein glänzendes, stahlgraues Pulver in feinen Blättchen zurück, deren Gewicht 9.60 % des angewandten Eisens betrug. Das Karbid enthielt 6.6 % C und 93.25 % Fe. In heifser konz. Salzsäure ist es vollkommen löslich unter Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe, die Verf. genau analysierte. 1 g Karbid liefert ca. 250 ccm Gase, die jedoch nur 60 % der gebildeten Kohlenwasserstoffe ausmachen. Es konnten nachgewiesen werden: Äthan, Butylen und Butan. — Die Entstehung der Kohlenwasserstoffe erklärt sich Verf. in der Weise, dafs er dem Eisenkarbid $(CFe_3)_4$ eine ähnliche Konsitution zuschreibt wie den Kohlenwasserstoffen. Die kettenförmig gebundenen Kohlenstoffatome sind an Stelle der Wasserstoffatome mit der Gruppe

$$\begin{array}{c} Fe-Fe \\ | \quad\; | \\ \;\;-Fe \end{array}$$

verbunden, für welche bei der Behandlung mit Wasser, Wasserstoffatome unter Bildung von Kohlenwasserstoffen eintreten. *E. Thiele.*

Studien über die Fällung von Ferrihydroxyd, von V. J. Hall. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 512.)

Nach Fresenius enthält bei Fällung von Ferrihydroxyd durch Alkali „bei Anwendung von nicht überschüssigem Alkali der Niederschlag basisches Salz, andererseits bei Anwendung von Alkali im Überschufs Alkali, das mit dem Eisen in Verbindung zu sein scheint“.

Der Verf. hat nun die Frage zu entscheiden gesucht, ob dieser Gehalt des Ferrihydroxyds an Säure resp. Alkali auf einem mechanischen Mitreifsen desselben oder auf einer chemischen Reaktion beruht. Er gelangte dabei zu dem Resultate, dafs die Säure in chemischer Bindung mit dem Ferrihydroxyd ist, während bezüglich des Alkaligehaltes die Frage noch unentschieden bleiben mufs. *E. Thiele.*

Über einige Eigenschaften des Ferriphosphats, von R. M. Caven. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 17.)

In verdünnten Säuren ist Ferriphosphat ohne doppelte Zersetzung löslich. Beim Hinzufügen einer $FeCl_3$-Lösung zu einer äquivalenten Menge $(NH_4)_2HPO_4$ löste sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf und es konnte kein Eisenphosphat aus der Lösung erhalten werden. Es entsteht nur bei Anwesenheit eines grofsen Überschusses von Phosphorsäure und kann durch Wasser wieder von dieser befreit werden. Bei Einwirkung von Ammoniak vollzieht sich die reversible Reaktion:

$$FePO_4 + 3NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + (NH_4)_3PO_4.$$ *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumkobalticyanid (vorläufige Mitteilung), von C. Loring, Jackson und A. M. Comey. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1020—1022.)

Beim Kochen von starker Kaliumkobalticyanidlösung mit starker Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit allmählich intensiv rot und erstarrt nach 2 Stunden plötzlich zu einer gelatinösen Masse. Diese nahm nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuum eine graugrüne Farbe an. Die Analyse führt zu der Formel $KH_2Co_2(CN)_{11}.H_2O$. Die Substanz existiert in einer wasser-

löslichen und in einer unlöslichen Modifikation. Die erstere reagiert stark sauer und giebt mit den meisten Metallen Niederschläge. Das Silber- und Baryumsalz wurden dargestellt; sie hatten die Zusammensetzung $Ag_3Co_3(CN)_{11}.H_2O$ resp. $BaHCo_3(CN)_{11}.1^1/_2H_2O$. — Aus Kobalticyanwasserstoffsäure wurde durch Behandlung mit HNO_3 die den Salzen entsprechende freie Säure $H_3Co_3(CN)_{11}$ — Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure — dargestellt. Durch Behandlung des Kalisalzes mit überschüssigem Kalihydrat soll das Salz einer neuen Säure entstehen, während durch H_2S aus dem Silbersalz anscheinend eine dritte Kobaltcyansäure sich bildet. — Wie das Kaliumkobalticyanid, verhält sich auch das Kaliumferricyanid. *Rosenheim.*

Über die Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure und ihre Salze, von C. Loring Jackson und A. M. Comey. (*Amer. Chem. Journ.* **19**, 271.)

Vergl. das vorstehende Referat.

Über die Sulfide von Kobalt und Nickel, von G. Chesneau. (*Chem. News* **123**, 1068.)

Alkalipolysulfide, welche durch Sättigen der Lösung des Sulfids mit Schwefelwasserstoff in der Kälte dargestellt wurden, geben mit Kobaltsalzen ein schwarzes Persulfid von der Zusammensetzung Co_2S_7. Dasselbe ist in mit Schwefel gesättigten Alkalipolysulfiden löslich, nicht in Monosulfiden. — Nickelsalze geben unter gleichen Bedingungen ein ähnliches schwarzes Persulfid, das aber im Gegensatz zu dem Kobaltpersulfid in Polysulfiden kaum löslich ist, während es sich in Monosulfid ziemlich gut löst. *E. Thiele.*

Über eine Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt, Nickel und Eisen und Kobalt und Aluminium, von E. Pinerua. (*Compt. rend.* **75**, 193.)

Nickelchlorid ist in mit Salzsäure gesättigtem Äther unlöslich, während Kobalt und Eisenchloride darin löslich sind. Bei Trennung des Nickels vom Eisen mufs sehr sorgfältig mit ätherischer Salzsäure ausgewaschen werden, da der Niederschlag von Nickelchlorid sehr hartnäckig Eisenchlorid zurückhält. Ebenso kann Aluminiumchlorid durch seine Unlöslichkeit in ätherischer Salzsäure von Kobalt und Eisenchlorid getrennt werden. *E. Thiele.*

Über die Trennung des Nickels von Kobalt und Eisen und des Kobalts von Aluminium, von E. Pinerua. (*Compt. rend.* **124**, 862.)

Siehe das vorstehende Referat.

Über die Einwirkung des Nickels auf Acetylen, von P. Sabatier und J. B. Senderens. (*Compt. rend.* **124**, 616.)

Beim Leiten von Acetylen über reduziertes Nickelmetall tritt schon bei einer Temperatur von 300° eine Zersetzung des Gases ein. Je nach der Temperatur, bei welcher das Nickel reduziert worden ist, findet die Reaktion in verschiedener Intensität statt. Eine vollkommene Zersetzung des Acetylens wird erreicht bei Anwendung von Nickelmetall, das bei Rotglut im Wasserstoffstrom reduziert worden ist. In der Hauptsache geht die Reaktion nach der Gleichung $C_2H_4 = C + CH_4$ vor sich. Daneben bildet sich auch in geringerer Menge Wasserstoff; trotzdem das entweichende Gas den Geruch von Petroläther zeigt, konnten durch Abkühlen keine höheren Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Kupfer, Kobalt und Eisen, ebenso Platin und Paladium, zeigen keine derartige Wirkung. *E. Thiele.*

Über Bornickel und Borkobalt, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1268.)
Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 235 Ref.

Über die Existenz und die Eigenschaften des Nickeldioxyds und das Baryumsalz desselben, von E. Dufau. (*Compt. rend.* **123**, 495.)

Der Verf. hat mit Hilfe des elektrischen Ofens, die dem früher von Rousseau beschriebenen Baryumkobaltid analoge Baryumverbindung des Nickels dargestellt. Dieselbe hat die Zusammensetzung $2NiO_2BaO$ und bildet dunkle, glänzende Kryställchen, die ziemlich unbeständig sind und schon von Wasser zersetzt werden. *E. Thiele.*

Über Äther des Phosphopalladiumchlorids und Ammoniakderivats derselben und der Äther des Palladiumchlorürs, von Finck. (*Compt. rend.* **123**, 603.)

Durch Vereinigung von Phosphopalladiumchlorid mit Äthyl- und Methylalkohol erhielt Verf. die Verbindungen:

$P_2(C_2H_5O)_6Pd.Cl_2$, rote in Alkohol lösliche Prismen.

$P_2(CH_3O)_6Pd.Cl_2$, weiße Nadeln, in Äther und Benzol löslich.

Durch Lösen der Äther des Phosphopalladiumchlorürs und -chlorids in Ammoniak entstehen die Verbindungen:

$P(C_2H_5O)_3Pd.Cl_2.2NH_3$. $P(CH_3O)_3Pd.Cl_2.2NH_3$.

$P_2O(C_2H_5O)_5Pd.NH_3.HCl$. $P_2(CH_3O)_5Pd.N_2H_4.2HCl$.

Mit Toluidin und Pyridin entstehen die Körper:

$P(CH_3O)_3C_7H_9NPdCl_2$. $P(CH_3O)_3C_5H_5NPdCl_2$. *E. Thiele.*

Über die Schmelzbarkeit des Platins im Kohlengebläseofen, von Victor Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 850—852.)

Es gelang, reines Platin in einem vollständig geschlossenen Tiegel im Kohlengebläseofen zu schmelzen, während eine Legierung von 25 % Iridium und 75 % Platin bei derselben Temperatur unverändert blieb. *Rosenheim.*

Über gemischte Haloïde des Platins und Kaliums, von Charles H. Herty. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 411.)

Es wird nachgewiesen, dafs die von Pitkin beschriebenen Verbindungen $K_2PtCl_4Br_2$, K_2PtCl_5Br, $K_2PtCl_3Br_3$, $K_2PtCl_2Br_4$ und $K_2PtCl.Br_5$. die durch Zusammenkrystallisieren von Kaliumbromid und Platinchlorid in berechneten Mengen entstehen, nicht chemische Individua, sondern isomorphe Mischungen von K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 sind. Die nach einander folgenden Krystallfraktionen zeigen Zunahme des löslicheren Bestandteils, Abnahme des weniger löslichen, während der Quotient $Pt:(Cl+Br)$ konstant $= 1:6$ ist. Beim Umkrystallisieren wächst der Gehalt an Chlor, während das Brom abnimmt, ein Verhalten, das bei zwei isomorphen Körpern von verschiedener Löslichkeit zu erwarten war. Pitkin's Fehlschlufs beruht auf mangelhaften Analysen. *Rosenheim.*

Darstellung der Salze der Platincyanwasserstoffsäure $Pt(CN)_4H_2$, von Arnulf Schertel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 204.)

Durch Behandlung frisch gefällten Platinsulfids mit KCN in der Wärme erhält der Verf. das Salz $K_2Pt(CN)_4$ nach der Gleichung

$$PtS_2 + 5KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KCNS.$$

Analog wird aus $Ba(CN)_2$ das Baryumsalz $BaPt(CN)_4$ und aus dem käuflichen KCN, das ca. 50 % NaCN enthält, das Doppelsalz $NaK.Pt(CN)_4$ erhalten. Aus der Mutterlauge des letzteren scheidet sich das farblose $Na_2Pt(CN)_4$ aus.

Rosenheim.

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. Miolati.

Beiträge zum Studium des elektrischen Widerstandes der Lösungen als Funktion des Drucks und der Temperatur betrachtet (1. Abhand.), von S. Lussana. (*Nuovo Cimento* [4] 5, Mai-Juniheft 1897.)

Die Ergebnisse seiner sehr interessanten Arbeit faſst Verf. in folgendem kurz zusammen.

Der elektrische Widerstand der genügend verdünnten Lösungen nimmt infolge einer Druckzunahme ab. Diese Abnahme verkleinert sich mit steigender Temperatur und zwar im Anfang rascher als nachher. Es scheint, daſs eine Umkehrungstemperatur existiert, für welche sich der Widerstand durch den Druck nicht ändert. Die erwähnte Abnahme ist der Druckzunahme nicht proportional, sie wächst weniger rasch als die letztere. Wenn man die Einheitsänderung des Widerstandes bezogen auf den Widerstand unter dem Drucke einer Atmosphäre berechnet, so scheint, daſs für jede bestimmte Temperatur ein Umkehrungsdruck existiert, von welchem sowohl durch eine Zunahme als durch eine Abnahme des Druckes der Widerstand wächst. Die Widerstandsänderung infolge einer Temperaturänderung wächst bei den verdünnteren Lösungen mit dem Wachsen des Drucks, während sie bei den konzentrierteren abnimmt. Eine Zunahme des Drucks vergröſsert den Dissoziationsgrad des Elektrolyts und verkleinert dagegen die Ionenreibung. Ähnlichen Gesetzen scheint auch das angewandte Wasser zu gehorchen, da bei 24° ein leichtes Wachsen der Leitfähigkeit durch eine Druckzunahme beobachtet wurde, welches aber bei 57° so gut wie verschwunden war.

Über den Einfluſs des Drucks auf die Temperatur des Densitätmaximums des Wassers und der wässerigen Lösungen, von S. Lussana. (*Nuovo Cimento* [4] 2, 233.)

Tammann hat zu beweisen gesucht, daſs die wässerigen Lösungen sich wie reines Wasser verhalten, welches einem äuſseren Drucke ausgesetzt wäre, der der Zunahme des Binnendrucks, welche das Lösen einer Substanz hervorruft, entsprechen würde. Aus den Änderungen, welche irgend eine Eigenschaft, z. B. die Temperatur des Dichtemaximums, durch das Wachsen des Druckes oder durch das Lösen einer Substanz in Wasser erfährt, glaubt Tammann durch äuſserst einfache Formeln den Zuwachs des Binnendrucks der Lösungen im Verhältnis zu demjenigen des Wassers auszudrücken. Herr Lussana studiert in der vorliegenden Arbeit zuerst die Änderung, welche die Temperatur des Dichtemaximums des reinen Wassers durch eine Druckzunahme erfährt, und fand in Übereinstimmung mit anderen Forschern, daſs ein Wachsen des Drucks die

Temperatur des Dichtemaximums erniedrigt, und daſs diese Erniedrigung dem Drucke proportional ist. Der Proportionalitätskoeffizient ist gleich 0.0225, eine Zahl, welche derjenigen von AMAGAT (0.0236) nahe steht. Nachdem Verf. dies festgestellt hat, sucht er die Ungenauigkeit der Ansichten TAMMANN's zu beweisen. Wenn die gelöste Substanz dieselbe Wirkung wie der äuſsere Druck auf die Eigenschaft des Wassers ausüben würde, so sollten Lösung und Lösungsmittel vollkommen vergleichbar sein und z. B. der Proportionalitätskoeffizient der Temperaturerniedrigung des Dichtemaximums der Lösungen durch das Wachsen des Drucks derselbe sein, wie für das reine Wasser. Die Ergebnisse der Versuche, welche Verf. an NaCl-, KNO_3- und $CuSO_4$-Lösungen angestellt hat, zeigen daſs die Temperatur des Dichtemaximums der untersuchten Lösungen durch den Druck erniedrigt wird; die Temperaturerniedrigung ist zwar der Druckzunahme proportional, aber der Proportionalitätskoeffizient ist von demjenigen des reinen Wassers verschieden, und desto kleiner, je niedriger die Temperatur des Dichtemaximums bei gewöhnlichem Drucke ist. Man kann daraus folgern, daſs die von TAMMANN so einfach gedachten Beziehungen von viel komplizierterer Natur sind, und daſs wahrscheinlich beim Lösen eine Substanz die Eigenschaften der Lösungsmittel nicht nur verschoben, sondern mehr oder minder verändert werden.

Diese Schluſsfolgerungen des Herrn LUSSANA werden durch eine auf Veranlassung des letzteren ausgeführte Arbeit von M. CINELLI

Über das Dichtemaximum einiger wässeriger Lösungen und über den Einfluſs des gelösten Körpers auf die Eigenschaften des Lösungsmittels (*Nuovo Cimento* [4] 3, 141, 1896) bestätigt.

Nach TAMMANN ist der Zuwachs des Binnendrucks den Temperaturerniedrigungen des Dichtemaximums proportional; auſserdem sollten die Änderungen des Binnendrucks, wie solche des äuſseren Drucks, von analogen Volumänderungen begleitet sein. Dies würde zu der Folgerung führen, daſs eine Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von einer Volumenkontraktion begleitet sein müſste. Um das experimentell zu prüfen, bestimmte Verf. die Temperatur des Dichtemaximums für verschiedene Lösungen von Chlorammonium und von Weinsäure, d. h. von Körpern, welche sich durch eine Volumzunahme lösen. Auſserdem hat Verf. auch Bestimmungen an sehr verdünnten Lösungen von Äthylalkohol angestellt, welche nach DE COPPET eine Erhöhung der Temperatur des Dichtemaximums zeigen sollten, und ferner auch Lösungen von Methyl- und Propylalkohol, von Glycerin und Essigsäure untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daſs für das Chlorammonium und für die Weinsäure beim Wachsen der Konzentration eine Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums erfolgt, obschon beim Lösen eine Volumzunahme stattfindet. Für sehr verdünnte Lösungen von Äthyl- und wahrscheinlich auch von Methylalkohol beobachtet man eine Erhöhung jener Temperatur, während beim Lösen eine Kontraktion stattfindet. Glycerin und Essigsäure zeigen das allgemeine Verhalten.

Diese Ergebnisse scheinen mit der strengen Anwendung des TAMMANN'schen Prinzips in Widerspruch zu stehen und lassen mit LUSSANA annehmen, daſs der gelöste Körper nicht bloſs eine Zunahme des Binnendrucks hervorruft, sondern daſs er auch eine Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels verursacht.

Über den elektrischen Widerstand der in Bewegung befindlichen Salzlösungen, von J. Bosi. (*Nuovo Cimento* [4] 5, Aprilheft 1897).

Infolge einer Bewegung ändern die Lösungen in geringerem Grad ihren Widerstand, und zwar zeigen diejenigen Lösungen, bei welchen die Elektrolyse eine Konzentrationszunahme an der positiven Elektrode verursacht, eine Zunahme des Widerstandes, wenn die Flüssigkeit im umgekehrten Sinne des elektrischen Stromes sich bewegt, eine Abnahme dagegen, wenn die Bewegung in demselben Sinn des elektrischen Stromes erfolgt. Die beobachtete Zunahme ist aber gröfser als die Abnahme. Das Umgekehrte gilt für solche Lösungen, bei welchen die Elektrolyse eine Konzentrationszunahme an der negativen Elektrode hervorruft. Bei solchen Lösungen endlich, welche keine Konzentrationsänderung zeigen, erfährt der Widerstand durch die Bewegung der Flüssigkeit keine Änderung. Die Resultate stimmen besser mit der Erklärung der Konzentrationsänderung an den Elektroden bei der Elektrolyse, welche Arrhenius gegeben hat, als mit derjenigen von Hittorff. Darüber sei auf das Original hingewiesen.

Über die Absorption des Wasserstoffes durch Platin bei verschiedenen Temperaturen, von L. Anelli. (*Nuovo Cimento* [4] 4, Novemberheft 1896.)

Verf. erhitzte durch einen elektrischen Strom Platindrähte, welche sich in einem gemessenen und mit Wasserstoff gefüllten Raum befanden, und bestimmte die Menge des verschwundenen Gases. Die Temperatur des Platins ward aus seinem elektrischen Widerstand ermittelt. Die Resultate der Versuche stimmen mit denjenigen von Graham überein. Verf. fand, dafs bis zu 200° die Absorption mit der Temperatur zunimmt.

Über die spezifische Wärme der Gase, von S. Lussana. (*Atti R. Istit. Veneto* [7] 8, 1896—97.)

Die experimentellen Ergebnisse der Verf. bestätigen den von Amagat ausgesprochenen Satz, dafs „die spezifische Wärme des Kohlensäureanhydrids bei konstantem Druck und auf die Gewichtseinheit bezogen, mit dem Drucke rasch zunimmt, um bei ca. 110 Atmosphären ein Maximum zu erreichen und dann, wenigstens bis 150 Atmosphären, abzunehmen“. Dies Maximum scheint mit steigender Temperatur zu verschwinden.

Über den Einflufs des Lösungsmittels auf die Ionengeschwindigkeit — (Über die Überführungszahl des Chlors der Salzsäure in verschiedenen Lösungsmitteln), von C. Cattaneo. (*Rend. Acc. Lincei* [1896] 2, 207; [1897] 1, 279.)

In der ersten dieser zwei Arbeiten bestimmt Verf. die Überführungszahl des Chlors in Chlornatrium und Chlorammonium, wenn diese zwei Salze in Glycerin gelöst sind. Er wendet einen besonderen Apparat an, mit welchem er zum Vergleich auch die wässerigen Lösungen beider Salze untersuchte. Verf. kam zu dem Schlufs, dafs der Einflufs des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit so klein ist, dafs er sich mit dem Versuchsfehler deckt. In der That fand Verf.

für NaCl	in Wasser	0.66;	in Glycerin	0.64
„ NH_4Cl	„	0.51;	„	0.57.

Die Resultate stimmen mit CAMPETTI's Beobachtungen an methyl- und äthylalkoholischen Lösungen.

In dem zweiten Aufsatze giebt Verf. die Ergebnisse der Bestimmungen der Überführungszahl des Chlors der Salzsäure in verschiedenen Lösungsmitteln. Er wandte denselben Apparat mit Kupfer- resp. Goldelektroden an.

Lösungsmittel	Überführungszahl
Wasser	0.224
Äthylalkohol	0.205
Methylalkohol	0.236
Amylalkonol	0.240
Glycerin	0.237
Gemisch von Äthylalkoholchloroform	0.209
Dasselbe plus Äther	0.217

Die Differenzen sind auch hier von der nämlichen Gröfsenordnung wie die Versuchsfehler, d. h. der Einflufs des Lösungsmittels ist sicher sehr klein.

Über die elektrische Leitfähigkeit erwärmter Gase, von P. PETTINELLI und G. B. MAROLLI. (*Rend. Acc. Lincei* 1896. 2. Sem. 136.)

Die zahlreichen Messungen der Verf. haben sie zu den Schlüssen geführt, dafs die Leitfähigkeit der in einem geschlossenen Porzellanrohr erwärmten Gase und der Flammen um so gröfser ist, je poröser die negative Elektrode ist. So z. B. leitet die Flamme eines Bunsenbrenners zehnmal schlechter, wenn die negative Elektrode aus emailliertem Porzellan besteht, als wenn sie durch einen Platindraht gebildet wird. Verwendet man Elektroden von derselben Substanz, so ist die Leitfähigkeit um so gröfser, je gröfser die Oberfläche der negativen Elektrode ist. Die Leitfähigkeit der warmen Gase ist also unipolar. Wenn man nur die elektromotorische Kraft ändert, so ist das OHM'sche Gesetz nicht gültig, die Intensität wächst rascher als die elektromotorische Kraft. Nur bei den Flammen und bei Anwendung von Holzkohlenelektroden ist das OHM'sche Gesetz annähernd gültig. Caeteris paribus nimmt die Intensität des Stromes umgekehrt proportional der Entfernnng der Elektroden zu, und zwar bis zu der Entfernung von 2 mm; für kleinere Entfernungen ist die Zunahme geringer. Bei 600° können von unserem Galvanometer mefsbare Ströme durch die Gase hindurchgehen; bei 800°, wenn alles unverändert geblieben ist, ist die Intensität etwa auf das Zehnfache gestiegen. Die verschiedenen in demselben Rohr und mit den nämlichen Elektroden untersuchten Gase zeigen fast dieselbe Leitfähigkeit, natürlich wenn das Gas nicht auf das Elektrodenmaterial chemisch einwirkt. Die Leitfähigkeit der Gase nimmt ferner mit der Abnahme des Druckes zu.

Die Verf. führen die Leitfähigkeit der Flammen und der erhitzten Gase auf eine Konvektion durch dissoziierte Moleküle zurück.

Über die Kompressibilität des Sauerstoffs bei niederen Drucken, von A. CAMPETTI. (*Atti R. Acc. delli Scienze Torino* 31, 52, 1895—96.)

Es wurde die Kompressibilität des Sauerstoffs bei ca. 25 bis einigen zehntel Millimeter Quecksilberdruck bestimmt, indem die Kompressibilität des Wasserstoffs als normal angenomme wurde. Von 25—1 mm verhalten sich beide Gase gegenüber dem MARIOTTE'schen Gesetze vollkommen analog; bei

0.7 mm zeigt der Wert von $p\,v$ eine plötzliche Änderung. Diese stimmt mit den Beobachtungen BOHR's und auch mit denjenigen von RAMSAY, welcher fand, daſs bei gleichem Druck der Ausdehnungskoëffizient des Sauerstoffs unregelmäſsig ist.

Die Anomalie könnte wahrscheinlich durch eine Änderung der molekularen Konstitution des Gases bedingt sein, doch ist es nicht ausgeschlossen, daſs die Anwesenheit von Quecksilber oder Glas im Apparat die Unregelmäſsigkeiten hervorruft.

Beschreibung einiger einfacher Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichts der Stoffe in verdünnter Lösung, von G. GUGLIELMO. (*Rend. Acc. Lincei* 1896, 2, 395.)

Diese Apparate gründen sich auf die Messung, nach der statischen Methode, der Differenz zwischen den Dampfspannungen des Lösungsmittels und der Lösung und auf die Anwendung des bekannten Gesetzes OSTWALD's, welches sich auf diese Differenz bezieht. Wegen Beschreibung der Apparate mag auf das Original verwiesen werden. Die mitgeteilten Zahlen, welche sich auf wässerige Lösungen von Zucker, Mannit und Glycerin beziehen, zeigen eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

Direkte Bestimmungen des osmotischen Drucks, von A. NACCARI. (*Rend. Acc. Lincei* 1897, 1, 32.)

Die Versuche des Verf., welche angestellt waren um die Übereinstimmung zwischen den direkt beobachteten Werten des osmotischen Drucks und den aus der Bestimmung anderer Eigenschaften der Lösungen abgeleiteten zu prüfen, haben ihm ergeben, daſs eine solche Übereinstimmung wirklich vorhanden ist, die Frage aber nach dem Wesen der Erscheinung bleibt natürlich unberührt.

Versuche über dimagnetische und schwach magnetische Substanzen, von L. LOMBARDI. (*Atti R. Acc. delle Scienze Torino* 32, 1896—97.)

Die Untersuchungen des Verf. haben hauptsächlich zuerst den Zweck, die Versuche anderer Forscher zu vervollständigen, indem sie sich auf eine groſse Anzahl fester dimagnetischer Körper ausdehnen, dann auch zeigen, daſs für diese Körper und für einige magnetische Lösungen von reinen Eisensalzen der Magnetisierungskoëffizient, zwischen breiten Grenzen der Magnetisierungskraft, konstant ist, und keine der magnetischen Hysteresis analogen Erscheinungen vorhanden sind.

Über die thermische Leitfähigkeit der roten Nitrosedämpfe, von G. MAGNANINI und G. MALAGNINI. (*Rend. Acc. Lincei* 1897, 2, 22.)

Aus Versuchen von BERTHELOT und OGIER geht hervor, daſs die spezifische Wärme der Gase, welche dem BOYLE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze nicht gehorchen, Anomalien zeigt, welche von molekularen Umwandlungen herrühren. So z. B. für N_2O_4 ist die Änderung der spezifischen Wärme zwischen 100° und 26° gröſser als zwischen 100—200°, d. h. es gilt das Gegenteil als für den gröſsten Teil der anderen Gase. Eine Anomalie des N_2O_4 sollte sich deshalb auch bei der thermischen Leitfähigkeit wiedergeben.

Verf. haben bei ihren Untersuchungen die Methode von WINKELMANN angewandt, d. h. sie haben die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher sich ein und dasselbe Thermometer, dessen Behälter in die verschiedenen Gase getaucht war, erhitzte. Die Resultate lassen sich nach der Gleichung $dw = k(\vartheta - \vartheta_0)dt$ berechnen, welche sagt, dafs die in der sehr kurzen Zeit dt abgegebene Wärmemenge dw des Körpers dem Überschufs über die Temperatur der Umgebung proportional ist. Durch Integration obiger Gleichung kommt man zu dem Ausdruck

$$\frac{1}{t} \lg \frac{\vartheta_1 - \vartheta^0}{\vartheta - \vartheta_0} = 0.4343 \frac{k}{mc} \cdot$$

Aus den erhaltenen Werten folgt in der That, dafs N_2O_4 sich von den anderen Gasen verschieden verhält. Luft, Sauerstoff und Kohlensäure leiten bekanntlich schlechter als Wasserstoff. Für N_2O_4 ist die Erhitzungsgeschwindigkeit bei niederer Temperatur gröfser als für Wasserstoff; bei 70—100° kleiner als für Wasserstoff, aber gröfser als für Luft; bei noch höherer Temperatur, 150—190°, ist sie selbst kleiner als für Luft.

Die Thatsache findet seine Erklärung in der thermochemischen Gleichung $2NO_2 = N_2O_4 + 129\,K$, nach welcher ein Teil der Energie als Dissoziationskalorien zugeführt wird. Aus den Werten zwischen 150—190° kann man den absoluten Wert der thermischen Leitfähigkeit von NO_2 berechnen und erhält man so $K_{150} = 0.0033$.

Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation in von Wasser verschiedenen Lösungsmitteln (II. Aceton), von G. CARRARA. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 207.)

Die vorliegende Abhandlung ist eine Fortsetzung der in *Dieser Zeitschr.* 14, 180 referierten Versuche des Verf. Nach der Untersuchung des Verhaltens des Methylalkohols bot das Aceton ein gewisses Interesse, weil es viel weniger als das Methylalkohol dem Wasser glich. Die zur Untersuchung gekommenen Verbindungen waren die folgenden: Chlorlithium, Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, ferner Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid, Trimethyl- und Triäthylsulfoniumjodid und endlich die Salzsäure und die Trichloressigsäure. Nur für das Kalium- und Natriumjodid erreicht man experimentell das Maximum der Leitfähigkeit; das Ammoniumjodid zeigt noch eine gewisse Tendenz dieses Maximum zu erreichen, so dafs eine Extrapolation möglich ist, alle übrigen Verbindungen sind aber davon weit entfernt. So verhalten sich nach LASZCZYNSKI auch das Natriumsulfocyanat, das Quecksilberchlorid und das Silbernitrat. Der Zuwachs der Leitfähigkeit durch die Verdünnung ist für die Acetonlösungen weit gröfser als für die wässrigen und die methylalkoholischen. So z. B.:

$\Delta\mu$	Wasser		Methylalkohol		Aceton	
	JK	JNa	JK	JNa	JK	JNa
$\mu_{256} - \mu_{128}$	3.6	2.9	3.11	2.59	15.05	—
$\mu_{512} - \mu_{256}$	1.6	2.7	2.60	2.25	10.56	7.22

Und so, wie für diese, auch für andere Konzentrationen. Daraus folgt, dafs die nach den gewöhnlichen Methoden berechneten Werte von μ_∞ zwischen weit entfernteren Grenzen schwanken, als es bei dem anderen Lösungsmittel der Fall ist. Im Gegensatz zu diesem hohen Werte der maximalen elektrischen Leitfähigkeit stehen gerade die für die stärksten Säuren beobachteten ganz niederen Werte. So hat z. B. die Salzsäure bei $v = 63.552$ nur $\mu = 2.25$ und die Trichloressigsäure bei $v = 46.482$ $\mu = 0.419$.

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts hängt von zwei Faktoren ab, von dem Ionisationsvermögen des Lösungsmittels und von der Ionenreibung. Dem Aceton würde, nach dem Verf., ein geringes Ionisationsvermögen, verbunden mit einer geringen Reibung, zukommen, so dafs die einmal entstandenen Ionen eine grofse Wanderungsgeschwindigkeit besitzen würden. Es wäre wünschenswert, für beide Faktoren ein besonderes Mafs zu besitzen. Das Ionisationsvermögen der verschiedenen Lösungsmittel könnte man durch das zum Erreichen desselben Dissoziationsgrades eines Elektrolyts nötige Volum des Lösungsmittels ausdrücken.

So z. B. sollte man, um einen Dissoziationsgrad von 0.760 zu erreichen, das Molekulargewicht des Triäthylsulfoniumjodids in

8	Liter	Wasser
396	„	Methylalkohol
504	„	Äthylalkohol
1015	„	Propylalkohol
89	„	Allylalkohol
499	„	Aceton

lösen, und das Molekulargewicht des Jodkaliums in

42	Liter	Wasser
436	„	Methylalkohol
512	„	Aceton

auflösen, um einen Dissoziationsgrad von 0.92 zu erreichen. Diese mitgeteilten Zahlen haben nur einen Annäherungswert, weil die Grenzwerte der Leitfähigkeit in vom Wasser verschiedenen Lösungsmitteln nicht genau genug bestimmt worden sind; sie zeigen trotzdem genügend das weit gröfsere Dissoziationsvermögen des Wassers den anderen Lösungsmitteln gegenüber.

Über die elektrolytische Dissoziation des Methylalkohols und des in ihm gelösten Wassers, von G. Carrara. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 422.)

Infolge früherer Versuche war Verf. zu der Vermutung gekommen, dafs der Methylalkohol in die Ionen (CH_3O) und H dissoziiert sei. In der vorliegenden Arbeit bestimmt Verf. den Dissociationsgrad desselben, indem er nach Kohlrausch die Methode der minimalen elektrischen Leitfähigkeit anwendet. Die elektrometrische Methode von Ostwald konnte er hier nicht anwenden wegen Mangel der zur Rechnung nötigen Daten. Der mit der gröfsten Sorgfalt gereinigte Methylalkohol zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von $0.072 \cdot 10^{-10}$, welche das Mittel von sehr zahlreichen Bestimmungen darstellt. Aus den früheren Messungen des Verf. berechnet man die Wanderungsgeschwindigkeit des Methoxylions $(CH_3O)'$ in methylalkoholischer Lösung (aus der Leitfähigkeit des Natriummethylats) gleich 34.4, jene des Wasserstoffs (aus der Leitfähigkeit

der Salzsäure) 85.53 und folglich wäre die maximale Leitfähigkeit des Methylalkohols 119.9. Den Dissoziationsgrad des Methylalkohols kann man jetzt leicht berechnen:

$$\frac{0.072 \cdot 10^{-8}}{119.9} = 0 \cdot 60.10^{-8}$$

oder um ein Grammmolekül Methylalkohol dissoziiert zu haben, mufs man $\frac{32}{0.60 \cdot 10^{-8}} =$ 5 333 333 Liter Alkohol nehmen. Der Methylalkohol ist also mehr dissoziiert als Wasser, von welchem man 11 Millionen Liter nehmen mufs, um ein Grammmolekül dissoziiert zu haben.

Verf. studiert ferner den Einflufs kleiner Quantitäten Benzol und Wasser auf die Leitfähigkeit des Methylalkohols. Er konnte feststellen, dafs die Anwesenheit eines Nichtleiters die Dissoziation des Methylalkohols erniedrigt. Das Wasser ist in Methylalkohol dissoziiert und wenn die Lösung sehr verdünnt ist, ist die Ionenkonzentration der Quadratwurzel der gesamten Konzentration des Wassers proportional. Die Gröfse der Dissoziation des Wassers in Methylalkohol scheint ferner gröfser zu sein als diejenige im Wasser selbst.

Über Kryohydrate, von G. Bruni. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 537.)

Verf. prüft experimentell die Folgerungen der neuen über die Kryohydrate aufgestellten Theorien. Schreinemakers (1893) hat durch thermodynamische Betrachtungen die hier unten in Erinnerung gebrachten Regeln abgeleitet, welche er durch einige Beispiele illustrierte:

1. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung, welche sich mit zwei kein Doppelsalz bildenden Salzen im Gleichgewicht befindet, ist niedriger als diejenige einer mit nur einem dieser Salze im Gleichgewicht befindlichen Lösung.

2. Die kryohydratische Temperatur einer mit einem Doppelsalz und dessen einer Komponente im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist niedriger als die kryohydratische Temperatur einer Lösung, welche nur mit jenen Komponenten im Gleichgewicht steht.

3. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung, welche mit einem Doppelsalz und derjenigen Komponente, welcher sich nicht abscheidet, im Gleichgewicht steht, ist niedriger als die kryohydratische Temperatur einer Lösung, welche sich mit dem Doppelsalz und der sich abscheidenden Komponente im Gleichgewicht befindet.

4. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung, welche mit einem Doppelsalz und dessen einer Komponente im Gleichgewicht steht, ist tiefer als die kryohydratische Temperatur der mit dem Doppelsalz allein im Gleichgewicht befindlichen Lösung.

Die Untersuchung des Salzpaares K_2SO_4 und $ZnSO_4$, welche das Doppelsalz $ZnSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$ bilden, hat die Regel 2 und 4 von Schreinemaker's bestätigt. In der That ist die kryohydratische Temperatur für reines $ZnSO_4$ = -6.4^0, für K_2SO_4: -1.55^0, für das Doppelsalz $K_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$: -1.0^0, für Mischungen von dem Doppelsalz mit überschüssigem Zinksulfat: -6.6^0 und endlich für Mischungen mit K_2SO_4: -1.7^0.

Verf. studiert ferner die kryohydratische Kurve für Lösungen eines isomorphen Salzpaares. Er wählte Magnesium und Zinksulfat und kam zu dem

Schlufs, dafs die kryohydratische Temperatur der Lösungen, die mit zwei vollkommenen isomorphen Salzen im Gleichgewicht stehen, kontinuierlich mit der Zusammensetzung des Salzgemisches variiert. Dieser Fall stellt eine Ausnahme zu der ersten Regel SCHREINEMAKER's dar.

Das kryohydratische Verhalten von drei nicht isomorphen und kein Doppelsalz bildenden Salzen (wie KCl, KNO_3, K_2SO_4) hat Verf. zu dem Schlufs geführt, dafs die kryohydratische Temperatur einer Lösung, die mit drei solchen Salzen gesättigt ist, niedriger ist als die kryohydratische Temperatur einer Lösung, die nur mit einem oder mit zwei von diesen Salzen im Gleichgewicht steht.

Elektrolytische Dissoziation von Lösungen in Ameisensäure, von V. ZANNINOWICH TESSARIN. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 1, 311.)

Verf. hat sowohl das kryoskopische Verhalten als die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze und Säuren in Ameisensäure untersucht, um die Ansicht von NERNST, nach welcher die elektrolytische dissoziierende Wirkung eines Lösungsmittels von seiner Bielektrizitätskonstante abhängt, zu prüfen. Die Dielektrizitätskonstante der Ameisensäure steht jener des Wassers am nächsten. Die Gefrierpunktserniedrigungen, welche KCl, NaCl, NH_4Cl, LiCl, KBr, NaBr, NH_4Br in Ameisensäure gelöst hervorrufen, zeigen, dafs diese Salze in Ameisensäure-Lösung ziemlich stark dissoziiert sind, die beobachteten Dissoziationsgrade schwanken zwischen 0.45—0.86 und zwar auch in ziemlich konz. Lösungen. Salzsäure zeigt dagegen eine Erniedrigung, welche die Hälfte der berechneten ist, es würde also scheinen, dafs die Salzsäure, in Ameisensäure gelöst, Doppelmoleküle bildet. Essigsäure wäre nicht dissoziiert, weil sie normale Erniedrigungen giebt; auch Trichloressigsäure liefert nahezu normale Werte. Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit haben das oben Gesagte bestätigt. Chlorkalium und Chlornatrium leiten gut, nicht aber Salzsäure und Trichloressigsäure. Die Verdünnungsformel von OSTWALD scheint zu gelten, aber die ziemlich beträchtliche Leitfähigkeit der Ameisensäure selbst wirkt stark störend.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, dafs die Ameisensäure in Übereinstimmung mit ihrer hohen Dielektrizitätskonstante dissoziierend wirken kann. Das Dissoziierungsvermögen ist aber nicht für alle Elektrolyten gleichartig, so dafs die Beziehung mit der Dielektrizitätskonstante eine ziemlich komplizierte zu sein scheint.

Essigsäure scheint weder Salze noch Säuren abzudissoziieren.

Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen (II.) Zersetzung einiger Schwefel- und Phosphorverbindungen, von G. CARRARA und J. ZOPPELLARI. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 1, 483.)

Im Anschlufs an eine frühere Untersuchung (*diese Zeitschr.* 7, 276) haben Verf. den Gang der Zersetzung einerseits des Thionyl- und Pyrosulfurylchlorids, andererseits jener des Trichlorids, Tribromids, Oxychlorids und Sulfochlorids des Phosphors studiert. Der angewandte Apparat war der früher beschriebene, und als Zersetzungsflüssigkeit diente diesmal nur Wasser. Die Geschwindigkeitskonstante wird durch die logarithmische Formel ausgedrückt und zwar besser als durch den Proportionalitätsausdruck $\frac{x}{t}$. Verf. berechnen für die verschiedenen untersuchten Körper die Zeit in Minuten, welche nötig ist, um

einen gleichen Bruchteil des Molekulargewichts ($^1/_{100}$, $^1/_{500}$, $^1/_{1000}$) zu zersetzen, während die Zersetzungsfläche in allen Fällen konstant bleibt. Die erlangten Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

	Mol.-Gew.	Temp.	$^1/_{100}$	$^1/_{500}$	$^1/_{1000}$
$SOCl_2$	119	1°	38′	7′.32″	4′.4″
SO_2Cl_2	135	10°	554′	87′.33″	40′.4″
—	—	30°	244′	50′.8″	—
$S_2O_5Cl_2$	215	10°	—	76′.19″	31′.8″
—	—	30°	—	24′.51″	10′.59″
PCl_3	137.5	5°	—	38′.52″	17′.43″
PBr_3	271	5°	92′.38″	22′.13″	10′.33″
—	—	10°	—	11′.45″	5′.53″
$POCl_3$	153.5	5°	—	39′.10″	18′.45″
—	—	10°	—	19′.13″	9′.47″
$PSCl_3$	169.5	10°	—	—	706′.15″
—	—	30°	—	—	405′.30″

Einwirkung der in organischen Lösungsmitteln gelösten Salzäure auf Zink, von J. Zecchini. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 466.)

Verf. hat Lösungen von Chlorwasserstoff in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton wie in Äther bereitet und die Eingriffsgeschwindigkeit dieser Lösung im Vergleich zu wässeriger Salzsäure auf Zinkstangen bestimmt. Die Zinkstangen waren alle möglichst gleich, die verbrauchte Säure wurde nach einer bestimmten Zeit durch $^1/_5$-norm. Kalilauge bestimmt. In einigen der erwähnten Lösungsmittel war die Eingriffsgeschwindigkeit auf Zink gröfser als in Wasser, und zwar am gröfsten in ätherischer Salzsäure. Das Hinzufügen kleiner Mengen Wasser zu den wasserfreien Lösungen erniedrigte die Eingriffsgeschwindigkeit. Man nimmt an, dafs die Stärke der Säuren von ihrem Dissoziationsgrad bedingt sei. Die Salzsäure ist in organischen Lösungsmitteln sehr wenig dissoziiert und sollte unter solchen Bedingungen nicht auf Zink einwirken. Der Versuch zeigt das Gegenteil und Verf. verspricht deshalb, den Gegenstand noch weiter zu erforschen.

Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Dichte fester und flüssiger Körper, von U. Alvisi. (*Rend. Acc. Linc. Roma* [1897] 1, 77.)

In einem früheren Aufsatz hatte Verf. gezeigt, dafs die Äquivalentvolumina der Halogensalze eine colligative Eigenschaft der Materie darstellen; so z. B. schwankten die Äquivalentvolumina der Chloride um die Zahl 2.6 herum. Es folgte daraus, dafs in gleichen Volumina eine gleiche Anzahl Äquivalente enthalten sind. Im vorliegenden Aufsatz betrachtet Verf. die Äquivalentvolumina einiger organischer Körper, diejenigen der Oxyde, der Sulfate und einiger anderer Salze mit dem Säurerest RO^3. Auch in diesem Falle findet sich für jede betrachtete Reihe die einfache Beziehung bestätigt, dafs gleiche Volumina dieselbe Zahl Äquivalente enthalten. Die Differenzen unter den verschiedenen

Reihen stehen in Beziehung mit dem Gesetz des Parallelosterismus SCHRÖDER'S. Verf. hebt die Ausnahmen von der erwähnten Regel hervor, welche aber nach ihm eine bemerkenswerte Bedeutung besitzen. In jeder Reihe sind es immer die Salze starker Basen, wie die Kalium-, Cäsium-, Rubidium-, Ammonium- und Thallosalze, welche ein abweichendes Verhalten zeigen.

Verf. bezweckt mit seinen Studien zu zeigen, dafs die Materie sowohl in flüssigem als in festem Zustand keine so grofse Komplexität besitzt, wie bis jetzt von vielen angenommen worden ist. Er verspricht ferner auf den Gegenstand mit experimentellen Belägen zurückzukommen und wird auch den flüssigen und festen Zustand der Materie mit jenem in verdünnter Lösung vergleichen.

Über die Fluoride, Fluosalze und Fluoxysalze der Kobaltammoniakverbindungen (I. Die Luteoreihe), von A. MIOLATI und G. ROSSI. (*Rend. Acc. Linc. Roma* [1896] 2, 183 und 223.)

Das in vieler Hinsicht abweichende Verhalten der Alkalifluoride gegenüber den anderen Halogensalzen, hat die Verf. veranlafst, die Fluoverbindungen der komplexen Kobaltammoniakverbindungen näher zu untersuchen, und geben in den vorliegenden Aufsätzen die in der Luteoreihe erlangten Resultate. Der Luteokomplex bietet, wie bekannt, einen sehr interessanten Fall eines dreiwertigen alkaliähnlichen Atomkomplexes und es war deshalb auch interessant zu untersuchen, inwiefern diese Analogie mit den Alkalimetallen, in Bezug auf die Fähigkeit komplexe Fluo- und Fluoxysalze zu geben, sich zeigte.

Luteokobaltfluorid konnte nicht direkt erhalten werden, wohl aber aus dem Chlorid durch Silberfluorid oder aus dem Karbonat durch Flufssäure. Aus seiner konz. sauren Lösung kann es durch Alkohol ausgefällt werden. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht dann der Formel $Co(NH_3)_6Fl_6H_3$, also analog derjenigen der Alkalifluoridrate. Das Luteokobaltfluoridrat ist in Wasser sehr leicht löslich, aus den wässerigen Lösungen krystallisiert es in platten prismatischen Krystallen, welche aber nicht gemessen werden konnten. Bei 100° ist es beständig, bei 105° dagegen verliert es die drei Moleküle Fluorwassertoffsäure, indem es ein in Wasser nicht mehr so leicht lösliches Salz hinterläfst, welches mit warmem Wasser in Luteokobaltfluoridrat und Kobaltoxyd zersetzt wird. Die elektrische Leitfähigkeit des Fluoridrats verläuft analog derjenigen des Salzes KFl_2H.

Analog dem letzteren giebt das Luteosalz mit dem Fluorid und Oxyfluorid einiger säurebildenden Elemente eine Reihe schwer löslicher Doppelsalze. Untersucht wurden jene des Bors, Siliciums, Titans, Molybdäns, Wolframs, Urans und Vanadiums, deren entsprechende Zusammensetzung in folgender Tabelle angegeben ist:

$$Co(NH_3)_6Fl_3.3BFl_3.HFl,$$
$$Co(NH_3)_6Fl_3.2SiFl_4,$$
$$2Co(NH_3)_6Fl_3.3TiFl_4.2HFl,$$
$$2Co(NH_3)_6Fl_3.3TiFl_4,$$
$$Co(NH_3)_6Fl3.2MoO_2Fl_2,$$
$$Co(NH_3)_6Fl_3.2WO_2Fl_2,$$
$$Co(NH_3)_6Fl_3.UrO_2Fl_2,$$
$$2Co(NH_3)_6Fl_3.5VO_2Fl.7HFl.$$

Die angeführten Salze sind diejenigen, welche am leichtesten entstehen, d. h. die, welche aus den fluorwasserstoffsauren Lösungen der entsprechenden Metalloxyde durch Luteokobaltfluorid ausfallen. Es konnte wohl möglich sein, daſs man durch Änderung der Versuchsbedingungen Salze von anderer Zusammensetzung erhalten würde.

Aus dem Vergleich der Zusammensetzung dieser Salze mit denjenigen der entsprechenden Alkalisalze sieht man leicht, daſs in wenigen Fällen eine Analogie stattfindet. Nur das Fluoborat und das Fluotitanat sind normal, besitzen aber die Fähigkeit, Fluorwasserstoffsäure zu binden, was auch einige Fluosalze des Kalium, wie z. B. $NbOFl_3.3KFl.HFl$ thun. Das Uransalz entspricht einem der Kaliumfluoxyuranate und zwar $3KFl.UrO_2Fl_2$. Bemerkenswert ist die Anomalie, welche die Silicium-, Molybdän- und Wolframverbindungen zeigen. Sie entsprechen keiner der bekannten Typen von Alkalisalzen, wie K_2SiFl_6, $(NH_4)_3SiFl_7$, $KMoO_2Fl_3$, $K_2MoO_2Fl_4$, $(NH_4)_3MoO_2Fl_5$, $5(NH_4)Fl.3MoO_2Fl_2$, etc.; sondern sie würden z. B. einem Kaliumsalz der Formel $3KFl.2MoO_2Fl_2$ entsprechen, analog, in Bezug auf die Zusammensetzung, den bekannten Salzen $3KFl.2UrO_2Fl_2$ und $3KFl.2VO_2Fl$. Das Vanadiumsalz giebt noch ein weiteres Beispiel der Eigentümlichkeit dieses Elements.

Die vorliegende Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Pentammin- und Tetramminreihe ausgedehnt. Sie wird dann im Zusammenhang in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

Über einige Additionsprodukte des Kaliumplatonitrits, von A. Miolati.
(*Rend. Acc. Linc. Roma* [1896] 2, 355.)

Verf. fand, daſs die Doppelsalze des bivalenten Platins nicht bloſs die Fähigkeit, Chlor oder Brom zu addieren, besitzen, sondern daſs sie eine ganze Reihe anderer Verbindungen, wie Chlorcyan, Bromcyan, Stickstofftetroxyd, Salzsäure, unterchlorige Säure zu fixieren vermögen. Sie gehen dabei manchmal in Salze des sogenannten tetravalenten Platins über, oder bleiben noch Platinosalze, indem sie die addierte Verbindung leicht wieder abspalten. In der vorliegenden vorläufigen Mitteilung beschreibt Verf. die Additionsprodukte des Kaliumplatonitrits mit dem Stickstofftetroxyd und mit Salzsäure.

Kaliumplatonitrit mit flüssigem Stickstofftetroxyd behandelt, verwandelt sich langsam in ein grünes Salz, rascher dagegen bei Anwesenheit auch von sehr kleinen Mengen salpetriger Säure um. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $K_2Pt(NO_2)_4.N_2O_4$. Die Verbindung geht beim Erhitzen auf 150° in einen roten Körper über, welcher wahrscheinlich analog oder gleich einer von Vèzes aus Kaliumplatonitrit und Schwefelsäure erhaltenen roten Verbindung ist. Durch Wasser, Ammoniak, Pyridin erhält man dieselben Produkte wie aus dem Platonitrit selbst, und zwar das Hydrat des Kaliumplatonitrit, das Platonitrosemidiamin von Cleve, das Platonitrosemipyridin von Hedin. Wie man sieht, wird das Stickstofftetroxyd sehr leicht abgespalten.

Beim Behandeln des Kaliumplatonitrits mit kalter, stark konz. Salzsäure erhält man ein lebhaft grünes Produkt von der Zusammensetzung $Pt(NO_2)_4K_2.HCl$, welches durch Erhitzen ebenfalls einen roten Körper liefert und durch Wasser sehr leicht zersetzt wird. Aus der wässerigen Lösung erhält man, durch Konzentration, das Salz $\left[Pt{Cl \atop (NO_2)_3}\right]K_2$. Verf. hebt am Schluſs noch die Analogie in

dem Verhalten der Platosalze mit dem der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen hervor, in welchen man, nach den heutigen Ansichten, Doppelbindungen annimmt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und dann in dieser Zeitschrift ausführlich mitgeteilt.

Über das Verhalten des Aurisulfids zu den Alkalisulfiden, von U. Antony und A. Lucchesi. (*Gazz. chim. ital.* [1896] **2**, 350.)

Angeregt durch die jüngst veröffentlichte Untersuchung von Ditte (*Diese Zeitschr.* **9**, 441) haben Verf. das Verhalten des von ihnen zuerst rein dargestellten Goldsulfids Au_2S_3 gegenüber den Schwefelalkalien genau untersucht. Das Verhalten von Au_2S_3 hat sich demjenigen von Au_2S_2 analog gezeigt. Frisch dargestelltes Aurisulfid wurde mit einer frischen Lösung von Natriumsulfid bei 3°—4° behandelt. Goldsulfid löst sich mit braunroter Farbe geruchlos auf, die Lösung entfärbt sich aber rascher und weifst den Geruch der Polysulfide auf. Wenn man die braunrote Lösung in bei 0° abgekühlten absoluten Alkohol einfliefsen läfst, so erhält man bald eine krystallinische, weifse Fällung, bald eine ölige, allmählich krystallinisch werdende Abscheidung, deren durchschnittliche Zusammensetzung der Formel $Na_3AuS_2(Au_2S+3Na_2S)$ entspricht. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes erhielten die Verf. durch Metallsalze verschiedene Fällungen, von denen sie die Silberverbindung analysiert haben, deren Zusammensetzung durch die Formel Ag_3AuS_2 ausgedrückt ist.

Bei Anwendung von Kaliumsulfid haben die Verf. ähnliche Resultate erhalten.

Es folgt daraus, dafs Sulfoaurate von der Formel Me_3AuS_3 nicht existenzfähig sind, sie zersetzen sich spontan, um die Sulfoaurite Me_3AuS_2 zu liefern.

Die Aufsuchung des Bleies in Trinkwässern. (Vorläufige Mitteilung) von U. Antony und T. Benelli (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 194).

Verf. vervollständigen die in einer früheren Mitteilung (*Diese Zeitschr.* **14**, 186) angegebene Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Blei. Enthält das Wasser aufser Blei auch Silikate, oder Eisen- und Aluminiumsalze, so werden diese durch das Quecksilbersulfid mitgerissen. Das Bleisulfat, das man zur Wägung bringt, mufs auf die obige Verbindung geprüft werden. Löst es sich in warmem Ammontartrat vollständig auf, so ist es rein, sonst nicht.

Über den Goldpurpur des Cassius, von U. Antony und A. Lucchesi (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 195.)

Mit den mitgeteilten Versuchen bestätigen die Verf. die Thatsache, dafs in dem Goldpurpur des Cassius keine definierte Verbindung vorliegt, sondern dafs er nur mit feinverteiltem Gold gefärbte Zinnsäure sei. Behandelt man Goldchlorid mit einer zur vollständigen Reduktion ungenügenden Menge Quecksilberchlorür, so fällt metallisches Gold aus. Ist aber das Merkurochlorid in Überschufs, so färbt es sich zuerst violett, dann wie Goldpurpur. Wie das überschüssige Quecksilberchlorür verhält sich auch Baryumsulfat. Die gleiche Erscheinung zeigt auch Kupferchlorür.

Über die Bildung des Diamants, von Q. Majorana. (*Rend. Acc. Lincei* [1897] **2**, 141.)

Die Methode von Moissan der künstlichen Erzeugung des Diamants besteht grundsätzlich in der gleichzeitigen Einwirkung einer hohen Temperatur

und eines starken Druckes auf ein Stück Kohle. Durch eine starke Temperatur wird die Kohle weich und man kann sich sehr leicht von diesem Plastischwerden der Kohle überzeugen, wenn man durch ein Kohlenstäbchen einer elektrischen Bogenlampe einen elektrischen Strom von hoher Intensität hindurchlaufen läfst. Bei starker Weifsglut kann man leicht das Stäbchen biegen. Verf. meint, dafs ein auf ein in diesem Zustande befindliches Stück Kohle ausgeübter starker Druck eine Dichtezunahme hervorrufen könnte. Die Versuche von Moissan beweisen dies Postulat nicht einwandsfrei, weil man nicht weifs, ob die Rolle des Lösungsmittels (Eisen) unentbehrlich ist. Verf. hat deshalb in einem für den Zweck besonders gebauten Apparat ein Stück Kohle durch einen doppelten elektrischen Bogen bis zur stärksten Glut erhitzt und es dann durch die Explosion von etwa 70 g Pulver einem Drucke von ca. 5000 Atmosphären ausgesetzt. Nach dem Drucke hatte die Kohle das fette Aussehen vieler Graphitsorten und die Dichte war in einem Fall von 1.52 auf 2.28 gestiegen. Vermittelst der Trennung der verschiedenen Kohlenstoffarten, amorphe Kohle, Graphit und Diamant, nach Berthelot, konnte Verf. einen kleinen, gegen Kaliumchlorat, Salpetersäure, Flufssäure und siedende Schwefelsäure beständigen Rückstand erhalten. Durch Bromoform (spez. Gew. 2.9) und Methylenjodid (spez. Gew. 3.3) konnte Verf. daraus schwerere Teilchen isolieren, welche unter dem Mikroskop zum gröfsten Teil undurchsichtig erschienen, die aber Flächen zeigten, welche das Licht stark reflektierten. Unter den undurchsichtigen Teilchen fanden sich auch einige durchsichtige und stark brechende, die im polarisierten Lichte beobachtet isotrop erschienen. Das Pulver ritzte ferner eine gut geschliffene Rubinfläche. Die erwähnten Eigenschaften dieses Pulvers stimmen mit jenen des Diamants, sei er durchsichtig oder schwarz. Die chemische Identifizierung desselben konnte Verf., wegen der geringen Menge des Materials, nicht ausführen. Er konnte aber konstatieren, dafs das Verhalten beim Erhitzen demjenigen des Diamants völlig entspricht. Wenn man auch ein äufserst kleines Stück dieses Körpers auf einem Platinblech erhitzt, so sieht man das Stück kleiner werden, wie wenn es sublimieren würde, und von Zeit zu Zeit von ihm sich äufserst winzige Teilchen abscheiden, diese in der heifsen Luft schweben und dann verschwinden. Dies Verhalten ist für Diamant charakteristisch.

Über die Calciumaluminate und die Verbindungen der neuen Reihe a. M_2O_3, b. $M''O$, c. $Mx'''Ry$, d. H_2O, von O. Rebuffat. (*Rend. Acc. Sc. fis. e nat. di Napoli* [1896], 280.)

Beim Mischen von Calciumsulfat- und Calciumaluminatlösungen hat Candlot einen krystallinischen Niederschlag erhalten, welcher nach ihm, in wasserfreiem Zustande, die Formel $Al_2O_3.3CaO.2^1/_2CaSO_4$ zukommen würde. Später hat Michaelis derselben Substanz die Formel $Al_2O_3.3CaO.3CaSO_4$ zuerteilt und nahm an, dafs sie zuerst mit 30 und nach dem Umkrystallisieren mit 12 Mol. Wasser krystallisierte. Vor kurzem hat Schott aus Bestimmungen des von Mischungen von $Al_2O_3.2CaO$ und $CaSO_4.2H_2O$ absorbierten Wassers, auf die Existenz einer Verbindung $Al_2O_3.2CaO.2CaSO_4.18H_2O$ geschlossen. Die Nichtübereinstimmung dieser Resultate und die ungenauen Kenntnisse über die Aluminate haben den Verf. veranlafst, das Studium dieses Gegenstandes zu übernehmen und er teilt in dieser Mitteilung die ersten Resultate mit.

Le Chatelier sagt, daſs die Schmelzbarkeit der Mischungen $Al_2O_3.CaO$; $Al_2O_3.2CaO$; $Al_2O_3.3CaO$ mit dem Kalkgehalt steigt, und daſs die zweite Mischung eine starke Doppelbrechung zeigt, welche in den anderen zwei vollständig fällt. Verf. fand dagegen, daſs die Schmelzbarkeit mit Wachsen des Kalkgehaltes abnimmt. Um zu sehen, ob die erwähnten Mischungen chemische Individuen darstellen, studiert Verf. ihr Verhalten gegen destilliertes Wasser, gegen Kalkwasser und gegen Calciumsulfatlösung. Bei der Behandlung aller drei Mischungen mit wenig Wasser wurde eine starke Volumvermehrung beobachtet. Nach der Hydratisierung entsprechen die Körper den Formeln:

I. $Al_2O_3.CaO.7H_2O$,
II. $Al_2O_3.2CaO.5H_2O$,
III. $Al_2O_3.3CaO.6H_2O$.

Verf. glaubt daraus schlieſsen zu können, daſs nur das Monocalciumaluminat als chemisches Individuum existiert und zwar weil, im Gegensatz zu den anderen zwei Mischungen, das absorbierte Wasser mehr ist als dasjenige, welches zur Hydratisierung der Thonerde und des Kalkes erforderlich wäre, dann weil auch die Wasserabsorption ohne starke Temperaturerhöhung vor sich geht.

Behandelt man dagegen die drei Mischungen mit einer groſsen Quantität Wasser, so enthalten die abfiltrierten Lösungen annähernd die gleichen Mengen Thonerde und Kalk und zwar ist der Kalk immer in einer gröſseren Menge vorhanden als dem Verhältnis $Al_2O_3:3CaO$ entspricht. Wie man voraussehen konnte, löst sich keine der drei Mischungen in Wasser unverändert auf.

Fügt man zu dieser Lösung eine Gipslösung hinzu, so erhält man Niederschläge, welche annähernd dieselbe Zusammensetzung $Al_2O_3.3SO_3.6CaO.10H_2O$ besitzen. Zu demselben Körper kommt man auch, wenn die angeblichen Bi- und Tricalciumaluminate, in gepulvertem Zustande, mit Gipslösung behandelt werden. Anders verhält sich das Monocalciumaluminat, es liefert eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $Al_2O_3.SO_3.2CaO.10H_2O$ ausgedrückt werden kann.

Verf. versuchte, ob durch Kalkwasser und Kalkmilch aus Aluminiumsulfat die erwähnten Verbindungen entstehen konnten. Dies ist nicht der Fall: er erhielt dagegen Niederschläge von der Zusammensetzung $3Al_2O_3.2SO_3.22H_2O$, d. h. er kam zu demselben basischen Aluminiumsulfat, das man erhält, wenn die Thonerdesulfatlösungen durch Ammoniak oder durch Kaliumkarbonat gefällt werden, nur daſs seine Verbindung statt 20, 22 Mol. Wasser enthält.

Das Entstehen einer wohldefinierten Verbindung aus den Calciumaluminaten durch Calciumsulfat veranlasste den Verf. zu untersuchen ob andere Salze sich wie der letztgenannte Körper verhielten. In der That, wenn man die Verbindungen $Al_2O_3.CaO$ oder $Al_2O_3.3CaO$ zu Lösungen von Kobalt-, Eisen-, Nickel-, Zink-, Chrom- und Kupfersulfat giebt, so entstehen Niederschläge, welche auſser Aluminium, Calcium und Schwefelsäure auch das Metall des angewandten Sulfats enthalten. Aber nicht nur die Sulfate, sondern auch die Chloride und die Nitrate der erwähnten Metalle können sich mit den Aluminaten verbinden. Wie das Calciumaluminat scheint sich auch das Baryumaluminat und das Baryumchromit zu verhalten.

Verf. stellt weitere Untersuchungen über diesen sehr interessanten

Gegenstand in Aussicht. Unsere Kenntnisse sind darüber sehr mangelhaft. Wir haben nur eine Untersuchung von BECKMANN, welcher aus Bibaryumaluminat die Verbindungen:

$$Al_2O_3.BaO.BaCl_2.11H_2O,$$
$$Al_2O_3.BaO.BaBr_2.11H_2O,$$
$$Al_2O_3.BaO.BaJ_2.11H_2O,$$

erhalten hat, welche, wenn sie 10 statt 11 Mol. Wasser enthalten würden, analog der oben erwähnten Verbindung $Al_2O_3.CaO.CaSO_4.10H_2O$ wären.

Das Selen in den Produkten der Fumarolen der Vesuveruption des 3. Juli 1895. — Vorläufige Mitteilung von R. V. MATTEUCCI und E. GIUSTINJANI. (*Rend. Acc. d. Napoli* [1897] **3**, 100.)

Verf. teilen mit, daſs sie bei der Untersuchung der Produkte einiger Vesuvsfumarolen auſser groſsen Mengen Fluor, auch Phosphor, Bor und Selen nachgewiesen haben. Letzteres wurde in lebhaft roten Krusten gefunden. Es ist das erste Mal, daſs dieses Element in den Ausströmungen des Vesuvs nachgewiesen worden ist, und Verf. behalten sich vor, besonders über dieses Element später ausführlich zu berichten.

Beitrag zur Geschichte des Kohlenstoffs, von GIULIO TOLOMEI. (L'Orosi [1897] 8).

DESMOND FITZ-GERALD hat gezeigt, daſs die Kohlenfäden der verbrauchten elektrischen Glühlampen nicht nach der Gleichung

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + H_2O + 2SO_2$$

reagieren. Dieses Verhalten wird nach dem Verf. von einer Art Reinigung, welche der Kohlenstoff der Fäden während dem Glühen erfährt, bedingt. Die mikroskopische Untersuchung der Fäden und des Glases der Glühlampen hat die wahrscheinliche Anwesenheit von Karborundum gezeigt, welches aus dem Kieselsäuregehalt der Fäden (Silicium wurde von B. H. BLOOD darin nachgewiesen) entstanden wäre

$$3C + SiO_2 = SiC + 2CO.$$

Verf kommt zu dem Schluſs, daſs Kohlenstoff nur dann von konz. H_2SO_4 angegriffen wird, wenn sie kleine Mengen Verunreinigung enthält. Diese Verunreinigungen werden durch Glühen aus den Fäden entfernt. Verf. stützt seine Ansicht auf die von ihm gemachte Beobachtung, daſs Kohlenstoffpulver, welches in Chlorstrom geglüht und mit Fluſssäure behandelt war, durch konz. Schwefelsäure ebensowenig angegriffen wird wie die Kohlenstofffäden der lang gebrauchten Glühlampen.

Über einige neue Kupferammoniakverbindungen, von T. GUARESCHI. (*Atti R. Acc. delle Scienze Torino* **31**, 193 [1896—97].)

Verf. beschreibt einige neue Kupferammoniakverbindungen von komplizierten organischen Säuren, welche alkylsubstituierte Cyanmethylglutakonimide sind. Die Zusammensetzung der Salze ist die folgende:

$(C_7H_5N_2O_2)_2Cu.4NH_3 + 2H_2O$ $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Cu.4NH_3 + 2H_2O$
$(C_8H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3 + 4H_2O$ $(C_{12}H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3$
$(C_9H_9N_2O_2)_2Cu.4NH_3$.

Alle Salze enthalten also 4 Mol. Ammoniak und sind alle unlöslich in Wasser. Die wasserfreien Salze sind beim Erhitzen an der Luft beständiger als die Hydrate, erstere verlieren nur gegen 180° Ammoniak, die anderen dagegen verlieren schon bei 100° Ammoniak neben Wasser und bei 125° haben die Hälfte das Ammoniak und alles Wasser verloren. Bemerkenswert ist dieser Einfluſs des Wassers auf die Beständigkeit der Ammoniakbindung in den Salzmolekülen. Es war indessen schon bekannt, daſs $CuCl_2.6NH_3$ bei 150° $CuCl_2.4NH_3$ giebt, während das Salz von Kane $CuCl_2.4NH_3.H_2O$ bei derselben Temperatur schon zersetzt wird.

Verf. macht andere Bemerkungen über Kupferammoniakverbindungen, deren stabilste und bestdefinierte eine gerade Zahl Ammoniakmoleküle enthalten würden, wie auch über ihre Konstitution.

Über das Platinamalgam und seine Anwendung in der analytischen Chemie, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 1, 425.)

Wenn man schwach saure Lösungen von Quecksilberchlorid und Platinchlorid mit Magnesium behandelt, in welchem beliebigen Verhältnis auch diese Salze anwesend sein mögen, so wird ein flockiger schwarzer Niederschlag gebildet, welcher das Platinamalgam darstellt. In den ursprünglichen Lösungen ist dann weder Platin noch Quecksilber enthalten. Durch Ausfällen geeigneter Lösungen bereitete der Verf. das 97%ige, das 50%ige und das 1%ige Platinamalgam; sämtliche zeigen eine schwarze Farbe und sind vollständig in konz. Salzsäure löslich. Beim Erhitzen im Röhrchen wird das Quecksilber ausgetrieben. Mischungen von sehr fein verteiltem Quecksilber und Platin, die man durch Mischen der aus den betreffenden Lösungen durch Magnesium erhaltenen Niederschläge erhält, sind in Salpetersäure nicht vollständig löslich, das Platin bleibt zurück.

Verf. benutzt das genannte Verhalten des Quecksilbers und des Platins zum Nachweis dieser Elemente neben Gold.

Die Sulfide des Quecksilbers, des Goldes und des Platins werden in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft, und aus der wässerigen Lösung des Rückstandes das Gold durch Oxalsäure entfernt. Das Filtrat wird durch Salzsäure schwach angesäuert und mit Magnesium behandelt. Ist der Niederschlag grau, so ist nur Quecksilber anwesend; ist er dagegen schwarz, so kann auch das Platin zugegen sein. Wenn der Niederschlag in konz. Salpetersäure löslich ist, so ist Quecksilber neben Platin vorhanden, ist er dagegen darin unlöslich, so handelt es sich nur um Platin.

Über die Darstellung des Ammoniumferricyanid, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 25.)

Verf. hat vor einiger Zeit vorgeschlagen in der qualitativen Analyse das Schwefelammonium durch Ammoniumferricyanid zu ersetzen. (*Diese Zeitschr.* **13**, 72) und fand sich deshalb genötigt zu versuchen, dieses Reagens auf eine bequeme Art darzustellen, da die in der Litteratur vorgeschlagenen Methoden ihm keine guten Resultate gegeben hatten.

Er stellte das fragliche Salz in beliebiger Quantität durch Wechselwirkung des Silberferricyanid mit Chlorammonium dar; das so erhaltene Produkt ist rein und wird in guter Ausbeute erhalten.

Entgegen den Angaben von Bette krystallisiert das Ammoniumferricyanid in kleinen grünen Krystallen, welche sich an der Luft schwach blau färben. Seine Lösungen aber, sowohl die verdünnten als die konzentrierten, halten sich völlig unverändert.

Ein neuer Gang zur Trennung der Phosphate in der Ammoniakgruppe, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 256.)

Der bei Anwesenheit von Chlorammonium durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wird mit kalter Essigsäure behandelt; es lösen sich dabei alle Hydrate und alle Phosphate, ausgenommen das Eisenoxyd- und das Aluminiumphosphat, neben vielen Oxalaten. Zu dem Filtrat wird überschüssiges Bleiacetat hinzugefügt, es fallen somit das in Essigsäure unlösliche Bleiphosphat und Bleioxalat aus. Aus dem Filtrate wird dann das Blei entfernt, und die zurückbleibende essigsaure Lösung bei Seite gestellt. Bei Anwesenheit der Oxalsäure wird der in Essigsäure unlösliche Teil des ursprünglichen Niederschlages mit einer konz. Auflösung von Natriumkarbonat behandelt, zu welcher bei Siedetemperatur die bei Seite gestellte essigsaure Lösung tropfenweise hinzugefügt wird. Nur das Eisenphosphat bleibt unzersetzt, das ist aber gleichgültig für die weitere qualitative Untersuchung des Niederschlages. Haben die Vorversuche die Abwesenheit der Oxalsäure gezeigt, so bleiben alsdann bei der Behandlung des Ammoniakniederschlages mit Essigsäure nur die Phosphate des Eisens und des Aluminiums zurück. Diese beiden Elemente können in dem unlöslichen Teil neben einander leicht nachgewiesen werden. Die essigsaure Lösung wird dann wie gewöhnlich weiter untersucht.

Dieser vom Verf. empfohlene Gang soll nach ihm vorzügliche Resultate geliefert haben.

Über einige thioorganische Verbindungen des Arsens, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 153.)

Eine Fortsetzung der Untersuchungen des Verf. über die Einwirkung der Thioessigsäure auf Metallsalze.

Thioessigsäure zu Arsentrichlorid hinzugefügt giebt Arsentrisulfid. Wenn man aber die während der Reaktion entstehende Salzsäure mit Soda neutralisiert, so erhält man ein leicht gelbgefärbtes Öl, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(CH_3COS)_2AsCl$ ausgedrückt wird.

Arsentrijodid wird in der Kälte von der Thioessigsäure nicht verändert; erst beim längeren Erhitzen am Rückflußkühler ändert es seine Farbe, indem es sich in einen orange-gelben, krystallinischen Körper umwandelt. Die analytischen Resultate stimmen nicht ganz scharf auf die Formel AsSJ. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$AsJ_3 + C_2H_4OS + H_2O = AsSJ + C_2H_4O_2 + 2HJ.$$

Die Reaktion ist bei höherer Temperatur umkehrbar, man muß dazu die Reaktionsprodukte im Druckrohr bei 200° während 12 Stunden erhitzen. Die Einwirkung der Thioessigsäure auf Arsenjodid bei Anwesenheit von Salzsäure liefert nur As_2S_3.

Thioessigsäure wirkt bei niederer Temperatur auf die Arsenite, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2C_2H_4OS + Na_3AsO_3 = C_4H_6O_2S + NaAsO_2 + Na_2S + H_2O$$
$$NaAsO_2 + Na_2S + H_2O = NaAsSO + 5NaOH.$$

Verf. konnte nur die Anwesenheit des Thioessigsäureanhydrids nachweisen; schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht As_2S_3.

Wenn die Einwirkung auf die Arsenite bei Anwesenheit von Jod erfolgt, so entsteht ein Öl, welches allmählich erstarrt. Seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $(CH_3COS)_2As_2S_3$. Dieser Körper giebt, vor dem Erstarren mit Ammoniakgas behandelt, einen hellgelben Niederschlag, welcher annähernd die Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_3.CO.S.As—NH_2 \\ CH_3.CO.S.As—NH_2 \end{matrix}{>}S_2$ hat. Dieser Körper mit salpetriger Säure liefert eine neue Verbindung $(CH_3COS)_2As_2S_2(OH)_2$. Verf hat auch die der Diamidoverbindung analogen Anilin- und p-Toluidinkörper untersucht und beschreibt einige ihrer Umwandlungen.

Anders wirkt die Thioessigsäure auf die Arseniate bei Anwesenheit von Jod. Fügt man nach und nach Potasche zu, so kann man die Reaktion bei der Reduktion der Arsensäure in arsenige Säure erhalten. Es bildet sich alsdann ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung die Identität mit dem von H. Schiff und Sestini dargestellten Körper $2As_2O_3.KJ$ zeigt.

Über das Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 316.)

Verf. studiert das Verhalten der Thioessigsäure gegenüber Wismutlösungen und dann jenes des Wismutthioacetat. Je nach den Bedingungen ist dies Verhalten verschieden; nicht nur die Natur des Salzes, sondern auch die Temperatur und die Masse ist von Bedeutung; nur eins ist allgemein und zwar, daſs alle Wismutsalze in der Wärme, und in einer durch eine Mineralsäure angesäuerten Lösung, durch Thioessigsäure vollständig als Wismutsulfid Bi_2S_3 gefällt werden.

Wismutthioacetat $Bi(SCOCH_3)_3$ wird durch Einwirkung des Wismuthydrats auf die Thioessigsäure dargestellt. Schöne, lange prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 85°. Wasser wirkt darauf je nach den Bedingungen verschieden. Erwärmt man kaum die Krystalle mit wenigem Wasser, so verschwinden sie, und es entsteht ein rotes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $(CH_3.CO.S)_3BiS$. Das Filtrat enthält die Hälfte des Wismuts. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung $2(CH_3COS)_3Bi + H_2O + O = (CH_3COS)_3BiS + 2C_2H_3OSH + 2C_2H_3O_2(BiO)$.

Wirkt das Wasser im Überschuſs und bei Siedetemperatur, so entsteht ein dunkelrotes Pulver und es entweicht Schwefelwasserstoff. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(CH_3.COS)BiS$. Das von dem Pulver abgetrennte Filtrat enthält kein Wismut, aber 2 Mol. Essigsäure. Die Bildungsgleichung kann demnach folgende sein: $(CH_3.COS)_3Bi + 2H_2O = (CH_3COS)BiS + 2C_2H_4O + H_2S$.

Von einem gewissen Interesse ist das Verhalten des Wismutthioacetats mit konz. kalter Schwefelsäure. Es bildet sich ein roter Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(CH_3COS)BiSO_4$ ausgedrückt wird; er entsteht nach der Gleichung: $3(CH_3COS)_3Bi + 4H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + (CH_3COS)BiSO_4 + 8C_2H_4OS$, welche durch die Menge des in Lösung gefundenen Wismuts bestätigt wird.

Warme Schwefelsäure, Ammoniak, Natriumhydrat und Karbonat, warme Salzsäure, Schwefelammonium wandeln das Wismutthioacetat in Wismutsulfid um. Bei der trockenen Destillation des Wismutthioacetats bildet sich das Sulfid, neben Thioessigsäureanhydrid.

Kalte konz. Schwefelsäure wirkt auf die Verbindung $(CH_3COS)_2BiS$ nach der Gleichung $(CH_3.COS)_2BiS + H_2SO_4 = H_2S + (CH_4COS)_2BiSO_4$.

Die entstandene Verbindung ist braunrot; der entwickelte Schwefelwasserstoff entspricht der obigen Gleichung.

In analoger Weise wirkt die Schwefelsäure auf $(C_2H_3OS)BiS$, unter Bildung der schon oben erwähnten Verbindung $(CH_3COS)BiSO_4$.

Wenn man auf eine Lösung von Kaliumwismutjodid, Thioessigsäure unter Abkühlen einwirken läfst, so bildet sich ein gelber Niederschlag von BiSJ, welcher trocken erhitzt, sich nach der Gleichung $3BiSJ = Bi_2S_3 + BiJ_3$ zersetzt. Diese Verbindung konnte Verf. nicht durch Einwirkung des Jods auf Wismutsulfid oder durch Erhitzen von Ammoniumjodid, Wismutjodid und Schwefel darstellen, während das analoge Wismutsulfochlorid und -bromid auf diese Weise dargestellt werden können. Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wirkt auf festes Wismutthioacetat unter Bildung eines roten amorphen Pulvers, dessen Zusammensetzung $(CH_3.CO.S)BiJ_2$ ist. Die gleichzeitige Einwirkung des Jods und der Thioessigsäure auf Kaliumwismutjodid liefert einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $(CH_3COS)_2BiJ$. Einige, in dieser Abhandlung erwähnte Verbindungen bieten ein gewisses Interesse, weil sie die Fünfwertigkeit des Wismuts nochmals zeigen.

Über das Chromarseniat, von N. Tarugi. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 2, 166.)

Man sagt, dafs bei der Einwirkung eines löslichen Arsenits auf ein lösliches Chromat ein Chromarseniat entsteht, von welchem aber weder die Eigenschaften noch die Zusammensetzung bekannt sind. Schweitzer (1846) beschreibt eine Verbindung, welche als ein Additionsprodukt von einem basischen Chromarseniat mit saurem Kaliumarseniat zu betrachten wäre. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Cr_3As_6K_8O_{48}H_{40}$, mit welcher sowohl die Analyse Schweitzer's, wie jene des Verf. übereinstimmt. Nach Schweitzer wäre aller Wasserstoff als Wasser vorhanden, weil der Verlust bei Wasserbadtemperatur gerade $20H_2O$ entsprechen würde. Nach dem Verf. verliert der Körper nur 18 Mol. Wasser, und er meint, dafs der Verbindung eine andere Zusammensetzung zukommt und zwar die folgende:

$$\begin{array}{l} (HO)_4\equiv Cr = AsO_4 \\ (HO)_4\equiv Cr\langle \qquad .4K_2HAsO_4 + 12H_2O, \\ (HO)_4\equiv Cr - AsO_4 \end{array}$$

weil die Verbindung bei 60° zuerst 8 Mol. Wasser verliert (6 aus dem Hydroxylen und 2 aus dem Arseniatmolekül), dann bei 120° weitere 10 Mol. Es würde somit nach ihm, der Körper:

$$\begin{array}{l} CrO_2 = AsO_4 \\ CrO_2\langle \qquad .4K_2HAsO_4 \\ CrO_2 = AsO_4 \end{array}$$

zurückbleiben.

Der Körper $Cr_3As_6K_8O_{30}H_4$ stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, welches in verdünnter Salzsäure wenig löslich ist, leichter in konzentrierterer und in Salpetersäure. Mit Kalihydrat erhitzt zersetzt es sich, indem das Arsen des Kaliumarseniats in Lösung geht und ein dunkles Pulver hinterbleibt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers entspricht der Formel $K_4Cr_3As_2O_{16}.12H_2O$ und die Konstitution des Körpers wird vom Verf. durch die Formel:

```
CrO₂—AsO₄K₂
    \
     >O
    /
CrO₂<
    \
     >O
    /
CrO₂—AsO₄K₂
```

ausgedrückt.

Diese Verbindung löst sich in Mineralsäuren mittlerer Konzentration. Erhitzt man sie mit einer durch arsenige Säure sauren Lösung von Kaliumarsenit, so wandelt sie sich in einen flockigen, sehr voluminösen, gelbgrünen Niederschlag um, dessen Zusammensetzung $K_7As_5Cr_3O_{22} + 24H_2O$ ist. Diesem Körper legt Verf. die Konstitution:

```
KAsO₄ = Cr—AsO₄K₂
          \
           >O
          /
KAsO₄ = Cr<
          \
           >O
          /
KAsO₄ = Cr—AsO₄K₂
```

bei. Er löst sich in verdünnten, warmen Säuren auf. Beim Behandeln in der Siedehitze mit Alkali wird er dunkelgrün und geht Kaliumarseniat in Lösung. Das Ungelöste hat die Zusammensetzung $Cr_3As_2H_6O_{16}K_4$ und nach dem Verf. die Konstitution:

```
(HO)₂ = Cr—AsO₄K₂
          \
           >O
          /
(HO)₂ = Cr<
          \
           >O
          /
(HO)₂ = Cr—AsO₄K₂,
```

welche erklären würde, warum der Körper bei 150° 3 Mol. Wasser verliert. Der

```
CrO—AsO₄K₂
  \
   >O
  /
CrO
  \
   >O
  /
CrO—AsO₄K₂,
```

Körper, welcher dabei entsteht, geht bei der Behandlung mit einer durch arsenige Säure sauren Kaliumarsenitlösung in eine andere Verbindung über, welche nach der Analyse die Zusammensetzung $Cr_3As_4K_4O_{16} + 18H_2O$ und nach dem Verf. die Konstitution:

$$
\begin{array}{l}
\quad\; AsO_4K_2 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4K_2
\end{array}
$$

Der Körper ist in verdünnten Säuren löslich und gegenüber den Alkalihydraten indifferent. Er oxydiert sich leicht, geht durch ein Ferricyankalium in ein dunkelgrünes Pulver über; dieses hat die Zusammensetzung $Cr_3As_4O_{16}$. $12H_2O$ und würde nach dem Verf. das Chromarseniat von der Konstitution:

$$
\begin{array}{l}
\quad\; AsO_4 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4 \\
Cr \diagup \\
\quad \diagdown AsO_4
\end{array}
$$

darstellen.

Die Reaktion des Ferricyankaliums macht nach dem Verf. die Anwesenheit der Gruppe Cr= in dem vorletzt erwähnten Körper wahrscheinlich.

Nach dem Ref. bilden die hier erwähnten Verbindungen ein neues, sehr interessantes Beispiel von komplexen Chromverbindungen, welche wahrscheinlich an die Seite der von Recoura studierten Chromsulfatverbindungen zu stellen wären.

Ref. hat hier die vom Verf. mit besonderer Vorliebe entwickelten Konstitutionsformeln angegeben, nicht weil sie den beobachteten Thatsachen besser entsprechen als die empirischen Formeln, sondern nur um eine Gelegenheit zu haben, gegen diese nichtssagenden, der organischen Chemie nachgebildeten Formeln, seine bescheidene Stimme zu erheben. Hier z. B., um nur eine Seite der Frage zu erwähnen, stellt Verf. Formeln auf, welche je nach der Bequemlichkeit sechs-, vier-, drei-, zweiwertige Chromatome enthalten; d. h. mit anderen Worten würde die Formel sagen, daſs die Chromatome sich, je nachdem, in einem, den Oxydationsstufen CrO_3, CrO_2, Cr_2O_3, CrO entsprechenden Zustande befinden. Verf. liefert natürlich für diese Annahme nicht den kleinsten Beweis und Ref. möchte sich nicht erlauben, ihm deshalb einen Vorwurf zu machen. Auch in vielen sehr geschätzten Lehrbüchern findet man mit Leichtigkeit ähnliches und schlimmeres. So sieht man z. B. die phosphorige und die unterphosphorige Säure von einem fünfwertigen Phosphoratom abgeleitet, so daſs sie den Phosphor in derselben Oxydationsstufe wie in P_2O_5 oder in H_3PO_4 enthalten würden. Wann werden wir diese und ähnliche vorgefaſste Meinungen überwunden haben?

Über die volumetrischen Bestimmungen des Bleis, von A. Longi und L. Bonavia. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 1, 327.)

Die Verf. unterziehen in der vorliegenden, sehr ausgedehnten Arbeit alle zu volumetrischen Bestimmungen des Bleis vorgeschlagenen Methoden einer vergleichenden Prüfung, um über deren praktischen Wert urteilen zu können und, im nötigen Falle, einige Verbesserungen zu bringen. Die

für jede Methode erhaltenen Daten sind in zahlreichen Tabellen zusammengefaſst und führten die Verf. zu den Ergebnissen, die hier kurz referiert werden. Zu ihren Versuchen wandten Verf. Lösungen von reinem Bleinitrat an.

Die Anwendung der Alkalisulfide (Hores, Domonte) gab den Verf. kein gutes Resultat, weil das Ende der Reaktion schwer zu erkennen ist.

Bessere Resultate kann die von Hempel und Mohr empfohlene Methode geben, nach welcher, wie bekannt, das Blei durch Oxalsäure gefällt wird, und dann entweder die Menge der verbundenen oder der überschüssigen Oxalsäure bestimmt wird. Dabei hat die vorhandene Salpetersäure einen groſsen Einfluſs und zwar sowohl auf die freie Oxalsäure als auch auf das Bleioxalat. Es ist deshalb besser einen groſsen Oxalsäureüberschuſs anzuwenden und in konz. Lösungen zu arbeiten. Zuverlässigere Resultate giebt die Bestimmung der gebundenen als die der freien Oxalsäure, und besser ist das Blei bei Anwesenheit von Alkohol zu fällen und das Bleioxalat durch verdünntes Alkohol zu waschen.

Die direkte Bestimmung der Bleilösungen nach Schwarz durch Kaliumbichromat und Tüpfeln mit Silbernitrat ist nicht sicher, weil das frisch gefällte Bleichromat mehr oder minder leicht auf Silbernitrat einwirkt.

Pellet hat vorgeschlagen, das Blei als Chromat zu fällen, das überschüssige Kaliumbichromat durch ein Ferrosalz zu zerstören und die unverbrauchte Menge des letzteren durch Permanganat zu bestimmen. Die Methode kann nach den Verf. gute Resultate geben, nur empfehlen sie die Anwendung einer titrierten Kaliumbichromatlösung, die Salzsäure der Ferrosalzlösung durch Schwefelsäure zu ersetzen und endlich die Titrierung in der Kälte statt in der Wärme auszuführen. Die von Blei gebundene Chromsäure kann dagegen nicht genau bestimmt werden.

Auch die von Diehl vorgeschlagene Titrierung der überschüssigen Chromsäure durch Natriumhyposulfit, kann nur dann gute Resultate liefern, wenn man die Titrierung bei einem höheren Verdünnungsgrad, als Diehl angiebt, ausführt und wenn man den Titer der Natriumhyposulfidlösung durch Kaliumbichromat bestimmt. Geschieht die Titerstellung durch Jod, so gelangt man zu ganz unbrauchbaren Resultaten, weil die Reaktion zwischen Chromsäure und Thiosulfat anders erfolgt als nach Diehl. (Siehe nachstehendes Referat.)

Die Bestimmung des Bichromatüberschusses durch eine Eisensulfatlösung und Tüpfelung mit Ferrocyankalium hat den Verf. kein befriedigendes Resultat, sowohl bei strenger Verfolgung der Originalangaben von Roux, als auch bei etwas modifizierten Bedingungen, ergeben. Man kann aber brauchbare Resultate erhalten, wenn man verdünnte, neutrale oder schwach essigsaure Bleinitratlösungen (bei Anwesenheit von Acetaten) durch einen Überschuſs von Bichromat fällt und, bei der Zurücktitrierung mit Eisensulfatlösung, sowohl das ganze Volum der Flüssigkeit, als die relative Menge Ferrosulfatlösung berücksichtigt, welche nötig ist, um eine deutliche Blaufärbung beim Tüpfeln hervorzurufen.

Die Verf. haben vortreffliche Resultate bei der jodometrischen Titrierung sowohl der überschüssigen als der an Blei gebundenen Chromsäure erhalten.

Die direkte Titrierung der Bleilösung durch Ferrocyankalium und Tüpfelung mit Eisenchlorid nach Graeger und Iron kann nur unrichtige Resultate geben, weil das Eisenchlorid momentan auf das Bleiferrocyanid einwirkt. Gute Resultate giebt die Methode, wenn man das Eisenchlorid durch das Acetat

oder besser durch Uranylnitrat ersetzt, welches nur langsam auf das Ferrocyanblei einwirkt. Die Bestimmung des überschüssigen Ferrocyankaliums durch Permanganat, bietet grofse Schwierigkeiten, weil die Filtration des Ferrocyanbleis nicht leicht erfolgt. Eine kleine Menge Essigsäure erleichtert das Filtrieren, aber sie ist nicht ohne Wirkung auf das Ferrocyanid. Die Methode kann wirklich brauchbar und genau werden, wenn man die Essigsäure durch Salpeter ersetzt.

Endlich prüften die Verf. die Methode von Haswall, welche in der direkten Titrierung der Bleilösungen durch Kaliumpermanganat bei Anwesenheit von Kalihydrat oder Zinkoxyd besteht. Die Methode hat ganz schlechte, unter einander nicht stimmende Resultate gegeben und so auch bei Anwesenheit von den Oxyden des Calciums, Baryums oder Magnesiums.

Über die Wirkung der Chromsäure auf die Thioschwefelsäure, von A. Longi. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 119.)

Die Reaktion zwischen der Chromsäure und der Thioschwefelsäure erfolgt, je nach den Bedingungen sehr verschieden. Aufser der Konzentration der Chromsäurelösung und der Natur und Menge der zu deren Ansäuerung gebrauchten Säure, hängt sie auch von der Temperatur der Lösungen und von der Geschwindigkeit, mit welcher man die Thiosulfatlösung zu der Chromsäurelösung zufliefsen läfst, ab.

Diese Reaktion kann deshalb nicht ohne weiteres als Grundlage einer Titrierungsmethode dienen, wie bei der Prüfung der volumetrischen Bleibestimmungsmethode nach Diehl (siehe vorstehendes Referat) Verf. und Bonavia gefunden haben.

Bei der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf angesäuerte Kaliumbichromatlösungen, zeigt sich stets eine Bildung von Schwefelwasserstoff, und die gebildete Schwefelsäure ist stets in kleinerer Menge vorhanden, als der von Diehl angegebenen Reaktion: $8H_2CrO_4 + 3H_2S_2O_3 + 7H_2O = 6H_2SO_4 + 4Cr_2(OH)_6$ entspricht. Verf. meint, dafs die Schwefelsäurebildung von einer sekundären Reaktion herrührt, da die Chromsäure zuerst unter Bildung von Tetrathionsäure auf die Thioschwefelsäure einwirkt und zwar nach folgender Gleichung: $2H_2CrO_4 + 6H_2S_2O_3 = 3H_2S_4O_6 + Cr_2(OH)_6 + 2H_2O$.

Dies wurde vom Verf. zu beweisen gesucht, zuerst, indem er Schwefelsäure oder Salzsäure zu Kaliumbichromatlösungen, welche einen Überschufs von $Na_2S_2O_3$ enthielten, hinzufügte und sofort durch Jod die überschüssige Menge der Thioschwefelsäure bestimmte; dann auch, indem er die Natur und die Menge der Thiosäuren untersuchte, welche sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf Lösungen, die das Bichromat und das Thiosulfat in den von der Gleichung verlangten Verhältnissen enthielten, bildeten.

Über die Manganbestimmungen in Lösungen von Manganosalzen und Permanganaten, von A. Longi und S. Camilla. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 1, 97.)

Im Laufe einer anderen Untersuchung standen die Verf. vor der Notwendigkeit, die Chromsäure neben Übermangansäure bestimmen zu müssen. Zu diesem Zwecke versuchten sie die Methode von Gensard und Volhard zu verwenden, aber sie hielten es vorher für notwendig, den Wert der gegen diese Methode

von Meinecke erhobenen Einwände kennen zu lernen. Die Methode gründet sich, wie bekannt, auf die Gleichung: $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$.

Die Verf. fanden nun die Einwendungen von Meinecke unberechtigt, sie halten aber die von Volhard bei der Bestimmung vorgeschriebene Gegenwart von Salpetersäure unnützlich, dagegen die von Zinksulfat, nach den von Volhard angegebenen Verhältnissen, für zweckmäfsig.

Bei den Bestimmungen der Mangansalze durch Permanganat, haben Verf. auch Kontrollbestimmungen anstellen können, indem sie den abfiltrierten Superoxydniederschlag in Wasser suspendierten und dessen Menge durch eine Jodlösung und eine titrierte Thiosulfatlösung ermittelten.

Wendet man titrierte Mangansalzlösungen an, so kann man umgekehrt Permanganatlösungen genau bestimmen und auch in diesem Falle die jodometrischen Kontrollbestimmungen anwenden.

Die Bestimmung des Mangans auf jodometrischem Wege ist nicht nur wichtig für den Fall der Bestimmung der Übermangansäure bei der Gegenwart von Chromsäure, sondern auch für die Bestimmung des Manganoxyds bei Gegenwart von Kobalt, Nickel, Blei, wie die Verf. später zeigen werden.

Über ein einfaches Verfahren zum Nachweisen des Natriums in käuflichem Aluminium, von D. Vitali. (L'Orosi [1896], 404.)

Die vom Verf. vorgeschlagene Methode besteht darin, dafs man 0.2—0.3 g Aluminium mit 0,05 Quecksilbercyanid und 3 ccm Wasser stehen läfst, bis die Gasentwickelung aufgehört hat und die Masse grau und trocken geworden ist. Sie wird alsdann mit Wasser gewaschen, das Filtrat wird weder Quecksilber noch Cyan enthalten und wird von Phenolphtalein rotviolett gefärbt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Teil wird mit Salzsäure behandelt; sowohl das saure Filtrat wie die auf dem Filter noch vorhandene Substanz färben sich allmählich blau oder gleich, wenn man ein Ferrisalz hinzufügt. Damit die Reaktion gelinge, mufs Eisen anwesend sein, welches übrigens im käuflichen Aluminium immer vorkommt.

Verf. beweist, dafs die stattfindenden chemischen Vorgänge durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$
$$3H_2 + 3Hg(CN)_2 = 3Hg + 6HCN$$
$$Na_2 + 2HCN = 2NaCN + H_2$$
$$Na_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$
$$2NaOH + 2HCN = 2NaCN + 2H_2O$$
$$Fe + 6NaCN + 2H_2O = Na_4Fe(CN)_6 + 2NaOH + H_2$$
$$3Na_4Fe(CN)_6 + 4Al(OH)_3 = 12NaOH + Al_4(FeCN_6)_3.$$

Die zuletzt hinzugefügte Salzsäure setzt die Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit, welche sich dann allmählich in Berlinerblau umsetzt oder mit Ferrisalz dieselbe Verbindung giebt.

Volumetrische Bestimmung der Reinheit des Alauns und des Zinksulfats, von B. Vitali. (*Boll. chim. Farm.* [1896], 385.)

Zu einer wässerigen Lösung von Alaun wird so lange Normallauge hinzugefügt, bis man mit Phenolphtalein die Rosafärbung bekommt. Es fällt Alu-

miniumhydrat aus, welches keine Wirkung auf das Phenolphtalein ausübt. 3 Mol. Natron entsprechen 1 Mol. Aluminiumhydrat, oder 1 ccm Natronlauge 0.158 Alaun.

Dieselbe Methode läfst sich auch auf die volumetrische Bestimmung anderer Salze anwenden, deren Hydroxyde nicht auf Phenolphtalein einwirken; so z. B. die Analyse des Zinksulfates: 1 ccm Normalnatronlauge entspricht 0.1435 g Zinksulfat. Die Methode läfst sich natürlich nur in dem Falle anwenden, dafs die Lösung nicht sauer ist oder keine durch Natron füllbaren Metallsalze enthält.

Über das Nitrohydroxylamin, von A. Angeli. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 17.)

Ausführliche Mitteilung der in *dieser Zeitschr.* **14**, 182, schon referierten Arbeit.

Bemerkungen über den Nachweis der Chloride durch die Chromylchloridbildung, von G. Mazzaron. (*Atti del R. Istituto Veneto* [7] 7, 1124.)

Es wird als eine allgemeine, charakteristische Reaktion der Chloride die Bildung des Chromylchlorids angesehen. Verf. fand, dafs das Mercuro- und Mercurichlorid, Chlorsilber, Platin- und Goldchlorid, endlich das Antimonoxychlorid, die erwähnte Reaktion nicht geben, auch wenn man die Versuchsbedingungen noch so sehr ändert.

Beim Erhitzen der genannten Chlorverbindungen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure beobachtet man stets eine Chlorentwickelung. Verf. vermag noch keine befriedigende Erklärung seiner Beobachtung zu geben, deren Studium aber fortgesetzt wird.

Darstellung von Chlorwasser, von G. Griggi. (*Boll. chim. Farm.* [1896] 680.)

Wie bekannt, kann man Chlorwasser nach der Gleichung $PbO_2.PbO + 3H_2SO_4 + 2NaCl = 2PbSO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O + Cl_2$ darstellen. Um ein Chlorwasser zu haben, welches kein anderes Salz enthält, empfiehlt Verf. die durch folgende Gleichung ausgedrückte Bereitungsweise: $3(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + Pb_2O_3 + (CaCl_2 + 6H_2O) = CaC_2O_4 + 2PbC_2O_4 + 15H_2O + Cl_2$.

Statt Pb_2O_3 kann man vorteilhafter PbO_2 anwenden.

Quantitative Bestimmung des Eisens auf kolorimetrischem Wege im käuflichen Kupfersulfat, von J. Zanardi. (*Boll. chim. Farm.* [1896], 513.)

Das Kupfer wird durch Rhodankalium ausgefällt, das Filtrat, welches alles Eisen enthält, durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, indem man schwach erwärmt. Die entstandene Rosafärbung wird dann mit derjenigen, welche eine Lösung von Ferrinitrat von bestimmtem Gestalt mit Rhodankalium giebt, verglichen.

Über eine neue Bestimmungsmethode einiger Substanzen durch Hydrazinsulfat, von A. Purgotti. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 559.)

Bringt man oxydierende Substanzen in Berührung mit einer Hydrazinsulfatlösung, so entweicht aus derselben freier Stickstoff, indem der Wasserstoff der zwei Amidogruppen reduzierend einwirkt. Wenn die Reaktion z. B. in einem Apparat von Schultze und Tiemann ausgeführt wird, so kann man den entwickelten Stickstoff auffangen und messen. Die Anwendbarkeit der Methode

ist allgemein, nur soll die Reduktion, je nach dem Fällen in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung ausgeführt werden. Verf. zeigt die Brauchbarkeit seiner Methode bei der Bestimmung von Kupfer ($CuCl_2$ wird in neutraler Lösung zu CuCl reduziert), von Kaliumbichromat (in neutraler Lösung), von Manganbioxyd (in neutraler und saurer Lösung) und stellt weitere Versuche in Aussicht.

Über die Anwendung des blauen Molybdänoxyds in der Mafsanalyse, von A. PURGOTTI. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 197.)

In dieser Abhandlung zeigt der Verf., dafs eine Lösung von blauem Molybdänoxyd zur Bestimmung oxydierender Substanzen angewendet werden kann, indem man sich der intensiven Farbe des Reagens bedient, um das Ende der Reaktion zu sehen. Durch Reduktion von gewöhnlichem Ammonmolybdat durch Zinkstaub in saurer Lösung stellt Verf. eine annähernd $^1/_{50}$ normale Lösung von blauem Molybdänoxyd dar, deren genauer Titer, d. h. die Quantität Sauerstoff, welche nötig ist, um das Molybdänoxyd in Molybdänsäure zu verwandeln, durch eine $^1/_{100}$ normale Kaliumbichromatlösung bestimmt wird. Es ist zweckmäfsig, den Titer vor jeder Bestimmung zu kontrollieren, weil die blaue Lösung der Laboratoriumatmosphäre ausgesetzt, ihren Gehalt allmählich ändert. (In gut geschlossenen und vollgefüllten Gefäfsen hält sie sich dagegen unverändert.) Die Methode der Bestimmung der oxydierenden Substanzen kann eine direkte oder eine indirekte sein. Wenn eine Substanz die Molybdänlösung direkt entfärbt, so kann man deren Menge ohne weiteres bestimmen, indem man aus der dem Molybdänoxyd abgetretenen Quantität Sauerstoff die Menge des zu bestimmenden Körpers berechnet. So z. B. bei den Eisenoxydsalzen, den Chromaten, dem Kaliumpermanganat. Im Fall, dafs die zu bestimmende Substanz das Molybdänoxyd nicht direkt oxydiert, läfst der Verf. dieselbe in der Siedehitze auf eine Lösung von Chromoxyd in Kalihydrat einwirken und bestimmt dann mit seiner blauen Lösung von Molybdänoxyd das entstandene Chromat. Es werden so Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber etc. bestimmt. Die mitgeteilten Analysen zeigen die Brauchbarkeit der Methode, welche vielleicht in manchen Fällen Anwendung finden kann.

Trennungsmethode des Nickels vom Kobalt, des Nickels vom Eisen und des Kobalts vom Aluminium, von E. PINERUA. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 2, 56).

Die hydrierten Chloride von Ni und Co, Ni und Fe, Co und Al werden in möglichst wenig Wasser gelöst, und zu der Lösung 10 ccm rauchende Salzsäure und 10 ccm Äther hinzugefügt. Man sättigt dann die homogene Lösung mit Salzsäuregas bei 0°. Es fällt das gelbe Nickelbromid aus, und die Lösung ist bei Anwesenheit von Kobalt blau, wenn dagegen auch die kleinste Menge Eisen vorhanden ist, blaugrün. Eisen allein giebt eine intensiv gelbe Lösung. Die meisten im Handel vorkommenden und als rein bezeichneten Nickel- und Kobaltpräparate, nach dieser Methode untersucht, haben sich als unrein erwiesen. Im Nickelchloridniederschlag kann sehr leicht das Nickel bestimmen. In analoger Weise kann man Aluminium von Kobalt trennen.

Nachweis vom Nickel bei Anwesenheit des Kobalts, von A. CAVALLI. (*Gazz. chim ital.* [1897] 2, 95.)

Die von den anderen Metallen getrennten Sulfide des Nickels und Kobalts werden in Königswasser gelöst und die Lösung zum Trocknen verdampft. Man

behandelt mit Nitroprussidnatrium (1 : 30.) Wenn das Kobalt in einem Verhältnis von 1 : 800 vorhanden ist, so entsteht gleich ein Rosaniederschlag, sonst entsteht die Fällung allmählich. Grenze der Reaktion 1 : 4000. Das Nickel fällt schmutzig weifs; sogleich, wenn es in einem Verhältnis nicht unter 1 : 1000 anwesend ist. Grenze 1 : 10000. Ist die Fällung vollständig, so fügt man einige Tropfen Ammoniak zu, welches nur den Nickelniederschlag auflöst. Wenn das Filtrat heim Hinzusetzen von Kali eine apfelgrüne Fällung giebt, so ist Nickel anwesend.

Über einen röhrenförmigen elektrischen Ofen, von D. Helbig. (*Rend. Acc. Lincei* [1897] 1, 314.)

Der Apparat erlaubt in bequemer Weise durch einen elektrischen Strom ein Rohr leicht und gleichmäfsig auf eine gewünschte Temperatur zu erhitzen; es bedarf dazu nur die Intensität des Stromes zu regulieren. Für die Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Analyse einiger Serpentinarten, von G. Turi. (*Gazz. chim. ital.* [1897] 2, 82.)

Verf. theilt die Resultate der mikroskopischen Untersuchung und der chemischen Analyse einiger Serpentinarten aus Toskana mit.

Über den Druck bei der Einwirknng des Wassers auf Quarz, von G. Spezia. (*Atti. R. Acc. delle Scienze Torino* 31, 196 [1895—96].)

Nach den Versuchen von Köhler über die Löslichkeit des Apophyllits und den Anmerkungen von Waltershausen hat man eine zu grofse Wichtigkeit auf den Koëfficienten des Druckes bei der Löslichkeit der Mineralien gelegt, obschon Bunsen zu entgegengesetzten Schlüssen kam. Nachdem Verf. in einer früheren Arbeit gezeigt hatte, dafs die Löslichkeit des Apophyllit hauptsächlich von der Temperatur abhängt und nicht von dem Drucke, untersuchte er wie die Verhältnisse bei dem Quarz waren. Pfaff hatte gefunden, dafs 4700 Teile Wasser bei 18° und 290 Atmosphären Druck nach 4 Tagen 1 Teil Quarz auflösen konnten. Daraus würde man berechnen, dafs 1000 Teile Wasser 0.213 Teile SiO_2 aufgelöst halten könnten, eine Menge, welche diejenige weit überschreitet, welche nach der Analyse in den Mineralwassern vorkommt. Nur die heifsen Geysirwässer enthalten eine gröfsere Quantität SiO_2 als dem Versuch von Pfaff entspricht. Verf. glaubt deshalb, dafs auch in diesem Falle die Temperatur mehr als der Druck ausmacht, und dafs die Schlüsse Pfaff's durch eine Ungenauigkeit der Untersuchungsmethode nicht richtig ausfallen konnten. Verf. ging bei seinen Versuchen bis 1750 und 1850 Atmosphären und setzte die Einwirkung des Wassers bis auf 5 Monate fort. Eine Gewichtsabnahme der Quarzplatte bei der Versuchstemperatur von etwa 25° war nicht zu beobachten.

Weitere Versuche werden in Aussicht gestellt.

Cinarit von der Grube S. Giovanni in Sardinien, von L. Brugnatelli. (*Rend. R. Ital. Lombardo* [2] 30, 392.)

Man findet bis jetzt in der mineralogischen Litteratur keine Angaben über Linarit aus Sardinien und überhaupt aus italienischen Fundorten. Der vom Verf. beschriebene Linarit findet sich in kleinen Krystallen auf quarzigem Gang und ist manchmal von zerfressenem Anglesit, von Caledonit und von einer gelben erdigen Substanz, welche zum gröfsten Teil aus Massicot besteht, begleitet. In dem Gang findet sich neben Quarz auch sehr reichlich kupferhaltiger Galenit, aus dessen Verwitterung höchst wahrscheinlich der Linarit und Caledonit entstanden sind.

Die krystallographische Untersuchung hat die Anwesenheit von zwölf einfachen Formen ergeben, von welchen eine für den Linarit neu wäre, obschon noch zweifelhaft.

Ein wichtiger Teil des Aufsatzes beschäftigt sich mit der optischen Untersuchung des Linarits, welche bis jetzt noch nicht gemacht war.

Über die Anwesenheit des neuen Minerals Lawsonit in einigen italienischen Gesteinen, von S. Franchi. (*Atti R. Acc. delle Scienze Torino* **32**, 260. 1896—97.)

Verf. hat in verschiedenen Orten der maritischen Alpen ein in Italien noch nicht beobachtetes gesteinbildendes Mineral gefunden, welches mit dem von Ransome und Polache in Californien gefundenen Lawsonit identisch erwiesen worden ist. Die chemische Analyse des italienischen Minerals bestätigt die von den genannten Autoren angegebene Formel $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$. In allen Lagern scheint das Mineral als ein Produkt der Pseudomorphose der Plagioklase, in analoger Weise, wie andere Male, Albit und Zoisit, zu entstehen. Diesen für die Bildung des Minerals sehr wichtigen Hinweis konnte man in den amerikanischen Lagern nicht erblicken. Die chemische Zusammensetzung des Lawsonits ist derjenigen des Zoisits sehr ähnlich, letzteres ist nur kalkreicher und wasserärmer. Man mufs ferner berücksichtigen, dafs die Formel $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$ aus der theoretischen Formel des Anorthits $CaAl_2Si_2O_8$ durch Hinzufügen zweier Mol. Wasser entstehen kann; dies beweist, dafs Lawsonit sich aus basischen Plagioklassen durch einfache Hydratation unter Abspaltung des anorthischen Moleküls und Freiwerden des Albitmoleküls bilden kann.

Die Erscheinung ist viel einfacher als die Pseudomorphose in Zoisit, bei welcher zwei Moleküle des letzteren aus 3 Mol. Anorthit durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Kalk entstehen.

Bestimmung des Bleies in den Mineralien, von G. Giorgis. (*Gazz. chim. ital.* [1896] **2**, 522.)

Wie bekannt bestimmte Diehl das Blei, indem er dieses mit einer titrierten Kaliumbichromatlösung fällte und den Überschufs des Fällungsmittels durch Natriumhyposulfit ermittelte. Verf. ändert diese Methode in der Weise, dafs er den Bichromatüberschufs reduziert und das Chromoxydsalz durch Permanganat nach einer von ihm früher (1893) vorgeschlagenen Methode bestimmt. Die Genauigkeit der Methode wird durch zwei Beleganalysen gezeigt.

Über die Bestimmung des Mangans und des Chroms in metallischen Produkten, von G. Giorgis. (*Gazz. chim. ital.* [1896] **2**, 528.)

Verf, schlägt eine Modifikation in der Methode der Manganbestimmung nach Volhard vor, indem er, statt bis zur Rosafärbung zu titrieren, einen Überschufs von Permanganat hinzusetzt und den nicht verbrauchten Teil des Reagens durch eine Lösung von Chromsulfat bestimmt.

In einer ähnlichen Weise bestimmt Verf. Chrom und Mangan zusammen.

Die Güte der vorgeschlagenen Abänderungen wird auch hier durch wenige Beleganalysen bewiesen.

Beiträge zur Kenntnis metallurgischer Produkte, von G. Giorgis und U. Alvisi. (*Gazz. chim. Ital.* [1896] **2**, 167.)

Verf. haben einige Stahlsorten (16) analysiert, welche schon in Bezug auf ihren Widerstand und ihre Bearbeitungsfähigkeit untersucht waren.



Zweck der Verf. war nur einen Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und den erwähnten Eigenschaften bestehen, zu bringen. Verf. besprechen zuerst die angewandte Untersuchungsmethode, und folgern dann aus dem Vergleich der chemischen Untersuchung mit den praktischen Proben, daſs man aus der ersteren bis zu einem gewissen Grad über die Güte der untersuchten Stahlsorte hätte urteilen können; die praktischen Proben sind aber nach ihnen unentbehrlich. Zuletzt, nach einer kurzen Besprechung der von v. JONSTORFF vorgeschlagenen Formel, welche wie bekannt, die Zerreiſsfähigkeit eines Stahles von dem Kohlenstoff-, Mangan-, Siliciumgehalt abhängen läſst, kommen sie zu dem Schluſs, daſs man zu der allgemeineren Formel gelangen würde, wenn man in ihr die Atomgewichte durch die Atomvolumina ersetzte. Genaueres wird aber nicht angegeben.

Schmelzungen im elektrischen Ofen, von G. ODDO. (*Rend. Acc. Lincei* [1896] 1. Sem. 361.)

Um einige in einem früheren Aufsatze ausgesprochene Ansichten zu stützen, teilt Verf. aus einer im Gang befindlichen Untersuchung einige Versuche mit.

Verf. hat der Einwirkung eines Stromes von 40 Volt und 120 Amp. freien Kalk, sowie Gemische von Kalk und Kieselsäure ausgesetzt. Er konnte nur die Bildung von Meta- und Orthocalciumsilikat beobachten. Ein kalkreicheres Silikat scheint sich nach ihm unter den erwähnten Bedingungen nicht zu bilden. Alle dem elektrischen Bogen ausgesetzten Gemische vermögen mit Wasser allein, oder mit Kalk gemengt, nicht zu binden; sie löschen sich vielmehr langsam, wie der geschmolzene Kalk selbst. Den Wert dieser Versuche wird man natürlich erst nach der versprochenen weiteren Mitteilung des Verf. besser schätzen.

Beitrag zum mikrographischen Studium einiger italienischer Cemente, von L. BUCCA und G. ODDO. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 549.)

Es wird die mikroskopische Untersuchung dreier von italienischen Fabriken herrührender Cementarten mitgeteilt und zum Schluſs einige mit den Ansichten LE CHATELIERS nicht stimmende Schlüsse gezogen.

Theorien und Experimente über die hydraulischen Cemente, von O. REBUFFAT. (*Gazz. chim. ital.* [1896] 2, 242.)

Offener Brief an G. ODDO polemischen Inhalts (s. *diese Zeitschr.* 14, 186).

Druckfehlerberichtigung

zur II. und III. Mitteilung „Über Elektrolyse der Salzsäure" (Band XVI).

S. 357 letzte Zeile lies: „Elektrolyseure" statt „Elektrolysensäure".

S. 444 oben lies:

$$\frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{P_{Cl}}{p_{Cl}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{p_H}{P_H}$$

anstatt „ „ „ — „

S. 444 Mitte soll das Schema sein:

```
 · ——— ————— ·→          ————— · —  · ————→
←——— ———0       anstatt ←—— ————0
    0- — — — ——→              0—— —————→
```

S. 446: In der Tabelle lies 3. Zeile letzte Kolumne 0.06 % anstatt 0.6 %; ferner 9. Zeile vorletzte Kolumne 0.0860 g statt 0.0086 g und 9. Zeile letzte Kolumne 4.7 % statt 0.5 %.



Notiz über die Geschwindigkeit der Entwässerung krystallisierter Salze.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Im Laufe meiner Untersuchungen über das Atomgewicht von Baryum und Strontium habe ich gelegentlich eine Anzahl Beobachtungen über die Dehydratisierung einiger Salze dieser Metalle gemacht. Diese Beobachtungen ergänzen die Arbeiten von LESCOEUR,[2] ROOZEBOOM[3] und anderen, betreffend die Dampftension des in krystallisierten Salzen gebundenen Wassers. Es wurde gefunden, dafs die Geschwindigkeit, mit der das Wasser durch ein trocknendes Agens der Substanz entzogen wird, bei verschiedenen Salzen ebenso wie bei verschiedenen Hydraten desselben Salzes sehr verschieden ist. Chlorbaryum effloresziert zuerst mit grofser Geschwindigkeit, um dann, nachdem es ein Molekül des Krystallisationswassers verloren hat, das übrigbleibende Wasser in viel langsamerem Tempo abzugeben. Das ist nichts anderes als was zu erwarten war, denn die Geschwindigkeit der Entwässerung mufs angenähert proportional der Tension des Wasserdampfes im Salze sein, vorausgesetzt, dafs der Wasserdampf gleichmäfsig aus der umgebenden Atmosphäre entfernt wird. Es ist daher ersichtlich, dafs aufeinanderfolgende Wägungen einer Substanz, die ihr Wasser abgiebt, über die relative Dampftension der successiven Moleküle des in der Substanz enthaltenen Krystallisationswassers sichere Auskunft geben kann.

---

[1] Ins Deutsche übersetzt von E. WEINTRAUB.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 533; **21**, 511; [7] **2**, 78.

[3] *Compt. rend.* **110**, 134; *Zeitschr. Phys. Chem.* **11**, 449; auch **4**, 31 etc.

Um zu zeigen, wie scharf und plötzlich diese Änderung der Geschwindigkeit vor sich geht, möge ein einziger von mehreren übereinstimmenden Versuchen über Baryumchlorid angeführt werden. In einem kleinen Tiegel wurden 1.2223 g des fein pulverisierten Salzes abgewogen, und, um der Luft eine leichtere Zirkulation zu ermöglichen, der Substanz ein kleiner Betrag gewaschenen und geglühten Asbests beigemischt. Diese Mafsregel war zum Erfolg des Versuches nicht notwendig, obwohl es sich herausgestellt hat, dafs sie die Schärfe, mit der die Geschwindigkeit sich ändert, etwas vergröfsert. Der Tiegel wurde in einen kleinen Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid gebracht, und der Exsiccator in einen Thermostaten von der Temperatur 30° gestellt. Von Zeit zu Zeit wurde der Tiegel rasch gewogen und zugleich das Phosphoroxyd umgerührt, um die der feuchten Luft ausgesetzte Oberfläche zu erneuern. Die Resultate dieses Versuches sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

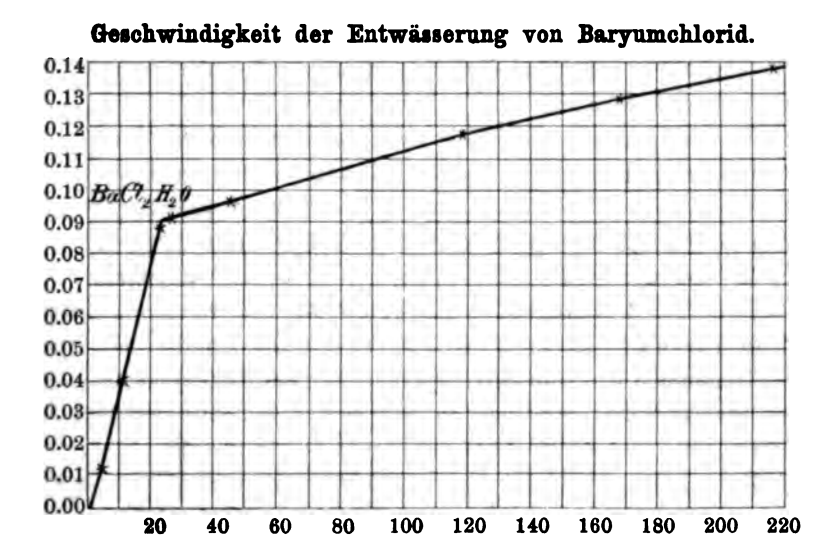
Zeit (vom Beginn an) in Stunden	Zeit (zwischen den successiv. Wägungen) in Stunden	Der Gesamtverlust g	Der Verlust zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen g	Betrag des Verlustes in Milligrammen pro Stunde
0	0	0	0	—
0.5	0.5	0.0010	0.0010	2.0
4.3	3.8	0.0109	0.0099	2.6
11.0	6.7	0.0400	0.0291	4.3
22.8	11.8	0.0886	0.0486	4.1
26.7	3.9	0.0914	0.0028	0.72
45.8	19.1	0.0964	0.0050	0.26
118.0	72.2	0.1174	0.0210	0.29
166.0	48.0	0.1284	0.0110	0.23
214.0	48.0	0.1374	0.0090	0.19

Nach noch einigen Tagen hat das Salz fast alles Krystallwasser verloren, obwohl die letzten Anteile, die in der Mitte der verschiedenen Teilchen, die das Pulver bildeten, enthalten waren, immer langsamer und langsamer entwichen. Der feuchten Luft des Laboratoriums ausgesetzt, nahm das Salz in einigen Tagen das abgegebene Wasser wieder auf.

Das einzig Bemerkenswerte in diesem fast selbstverständlichen Versuche ist die Plötzlichkeit mit der sich die Geschwindigkeit der Entwässerung nach dem Verluste des ersten Moleküls Krystallwasser

(0.0900 g) geändert hat. Eine graphische Darstellung wird die Sache anschaulicher machen. In dem Diagramm ist die Zeit (in Stunden) auf der Abscissen, der Verlust an Wasser (in Grammen) auf der Ordinatenachse aufgetragen.

Geschwindigkeit der Entwässerung von Baryumchlorid.



Die Spitze des Winkels fällt genau mit dem Punkte, der $BaCl_2.H_2O$ entspricht, zusammen.

Ähnliche Versuche wurden mit einer Reihe anderer Salze angestellt — die mit wenig Krystallwasser zeigten ein dem Baryumchlorid ähnliches Verhalten, während die mit viel Krystallwasser (wie z. B. Natriumkarbonat) weniger winklige Kurven gaben, in denen die verschiedenen Hydrate nur wenig oder gar nicht zum Ausdruck kamen. Es ist bekannt, dafs nicht alle Hydrate sich während solcher Dehydratisierung bilden müssen.

Um mit irgend einem Salze scharfe Geschwindigkeitsänderungen zu bekommen, mufs naturgemäfs ein wasserentziehendes Mittel angewendet werden, das nicht schneller das Wasser von der Oberfläche entfernt, als es durch Diffusion von innen ersetzt werden kann. Für eine Substanz, wie Natriumcarbonat, bekommt man daher befriedigendere Resultate, wenn man im Exsiccator statt Phosphorsäureanhydrid verdünnte Schwefelsäure benützt: ein keineswegs neuer Gedanke. Für jedes gegebene Salz mufs die Wasserdampftension des wasserentziehenden Mittels nicht um viel geringer sein als die

des Salzes während des Stadiums, das dem zweiten Theile der gewünschten Kurve entspricht.

Es ist daher bequem, zu diesem Zwecke eine Tabelle zur Hand zu haben, die die ungefähre Stärke der Schwefelsäure, die zur Erzielung einer gewünschten Wasserdampftension bei einer gegebenen Temperatur nötig ist, angiebt. Die zu einer solchen Tabelle nötigen Daten können in den Arbeiten von Regnault,[1] und Lunge und Isler[2] gefunden werden.

Wir geben unten einen Teil einer solchen Tabelle, der für die gewöhnlichen Arbeiten mit krystallisierten Salzen genügen sollte. Sie wurde aus den oben erwähnten Arbeiten durch graphische Interpolation gewonnen. Die spezifischen Gewichte der verdünnten Schwefelsäure in den drei letzten Kolonnen sind bei 15° angegeben und auf Wasser bei 4° bezogen; — Schwefelsäure von irgend einer unten angegebenen Stärke in einem Exsiccator, der auf einer an der Spitze der betreffenden Kolonne angegebenen Temperatur gehalten wird, liefert Wasserdampf von der in der ersten Kolonne angegebenen Spannung. Die Werte sind nur Annäherungen, da die den Regnault'schen Zahlen entsprechende Kurve nicht ganz regelmäfsig verläuft.

Spezifische Gewichte der Schwefelsäure, die Wasserdampf von bestimmter Spannung liefert.

Tension des Wasserdampfes	20° C.	25° C.	30° C.
0	1.838	1.838	1.838
0.25	1.750	1.763	1.772
0.50	1.698	1.715	1.732
1.00	1.640	1.666	1.688
1.50	1.603	1.629	1.652
2.00	1.570	1.600	1.629
2.50	1.536	1.575	1.605
3.00	1.510	1.550	1.589
4.00	1.470	1.513	1.555
5.00	1.434	1.482	1.530
6.00	1.404	1.455	1.504
7.00	1.378	1.429	1.482
8.00	1.355	1.405	1.458
10.00	1.308	1.368	1.430
15.00	1.16	1.28	1.353

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 179. Landolt und Börnstein, Tabellen 1894, 65.
[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, 129. Landolt und Börnstein, S. 196.

Die Tabelle ist auch bei der Bereitung trockner krystallisierter Substanzen von Nutzen. Krystallisierte Oxalsäure, die so oft zur Bereitung von Normallösungen benutzt wird, wird zum Beispiel am besten durch Trocknen des Pulvers über Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.20 bis 1.50 bereitet, weil das krystallisierte Salz bei 22° in einer Atmosphäre, die Wasserdampf von 4 mm Spannung enthält, keine merkbare Menge Wasser abgiebt; während die Spannung des Wasserdampfes seiner gesättigten Lösung mehr als 15 mm beträgt.[1] Es ist fast unnötig, auf die Thatsache, die von jedem der den Gegenstand näher studiert hat, anerkannt wird, aufmerksam zu machen, daſs die Temperaturen, bei denen das Krystallwasser entweicht, die in den Lehrbüchern angegeben sind, oft ganz wert- und fast sinnlos sind, da die Spannung des Wasserdampfes in der umgebenden Atmosphäre meistens nicht angegeben ist. Die Literatur über diesen Gegenstand bedarf einer systematischen Sichtung.

---

[1] W. D. Bancroft hat neuerdings unter dem Titel: „Solids and Vapors" Betrachtungen über diesen Gegenstand veröffentlicht, von denen einige auf einer sehr schwachen experimentellen Basis beruhen. *The physical Review* (Ithaca, N. Y.) 3, 401 und *The Journ. Physical Chemistry* (Ithaca, N. Y.) 1, 345.

Cambridge, Mass., Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1897.

Über die Löslichkeit der Bikarbonate des Calciums und Magnesiums.

Von

F. P. Treadwell und M. Reuter.

Mit 11 Figuren im Text.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs bikarbonathaltige Säuerlinge sich beim Stehen an der Luft allmählich trüben, indem sich Calciumkarbonat als dünne Krystallhaut an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet, und dafs diese Ausscheidung mit dem Entweichen der absorbierten Kohlensäure zunimmt. Wenn nun das Calciumbikarbonat in Lösung war, so folgt daraus, dafs die Löslichkeit desselben im Zusammenhang mit der freien Kohlensäure steht. In der Litteratur findet man über die Löslichkeit dieses Salzes nur spärliche Angaben, es wird sogar die Existenz desselben angezweifelt. Es war deshalb von Interesse, die Bikarbonate, speziell die der alkalischen Erden, zu untersuchen auf ihre Existenz, auf die Löslichkeit in kohlensäurefreiem und kohlensäurehaltigem Wasser.

Ins Bereich der Versuche kamen die Bikarbonate des Calciums, Magnesiums, Natriums und ferner die Löslichkeit des Calciumbikarbonats in kochsalzhaltigen Lösungen. Am speziellen Fall des Calciumsalzes sei der eingeschlagene Weg kurz skizziert.

Destilliertes Wasser wurde in einem abgeschlossenen Gefäfs mit Kohlensäure und Kalk gesättigt, so dafs der Partialdruck der Kohlensäure auf der Flüssigkeit = 1 Atmosphäre war. Die Lösung, etwa die Hälfte einer grofsen Flasche füllend, blieb nach der Filtration, ohne Änderung des Partialdrucks, tagelang klar, und der Kalkgehalt veränderte sich nicht im geringsten, wie aus unten mitgeteilten Analysen hervorgeht. Es wurde alsdann ein Teil der auf dem Wasserspiegel ruhenden Kohlensäure durch Luft verdrängt, bis eine Ausscheidung von Karbonat zu beobachten war. Dies ist der

Punkt, bei welchem die gröfstmögliche Menge Kalk bei gegebener Temperatur und herrschendem Partialdruck vom Wasser aufgenommen werden kann. Durch successives Vermindern des Partialdrucks der Kohlensäure wurde immer mehr und mehr Calcium ausgeschieden, bis endlich beim Partialdruck 0 keine Änderung im Kalk mehr eintrat. Das Wasser enthält nun, wie aus den folgenden Analysen ersichtlich sein wird, Calcium und Kohlensäure genau im Verhältnis, wie sie Bikarbonat bilden würden. Es liegt mithin eine wässerige Lösung von Calciumbikarbonat vor.

Die Versuche wurden angestellt bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck. Es war die mittlere Temperatur von 15° Celsius gewählt, welche exakt einzuhalten nur möglich war durch Aufstellen der Apparate in einem Raum, der keinen grofsen Schwankungen unterworfen war. (Sie betrugen während der ganzen Versuche 1—2 Zehntelgrade.)

Die geringen Unterschiede in der Temperatur konnten vernachlässigt werden, dagegen waren die Schwankungen im Druck immer-

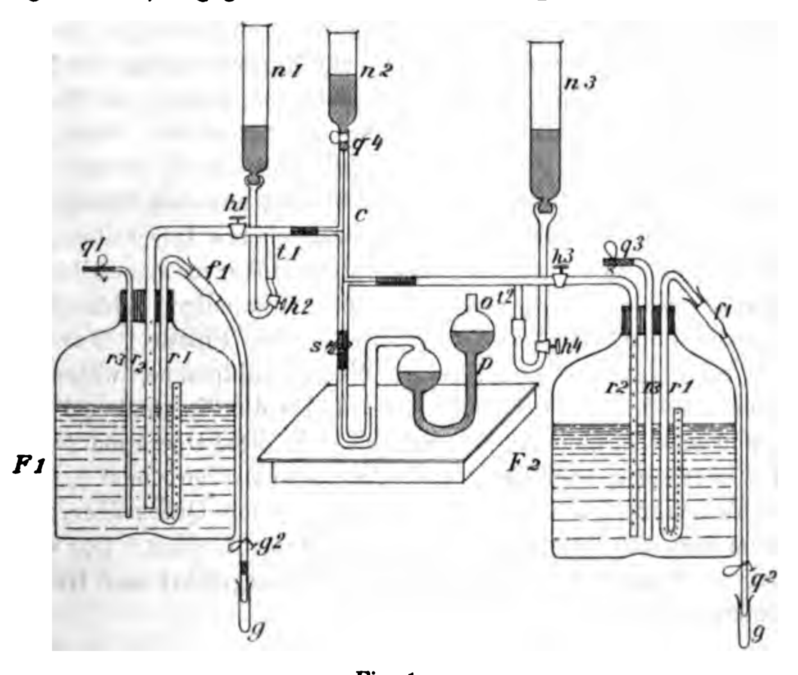


Fig. 1.

hin beträchtlich, so dafs eine Reduktion aller Angaben auf den Normalzustand 0° und 760 mm vorgenommen werden mufste.

Es handelte sich also darum, zu jeder Zeit den Partialdruck, der auf der Flüssigkeit ruhenden Kohlensäure, sowie den Kalk- und Kohlensäuregehalt der Lösung genau zu bestimmen. Es diente hierzu der in Fig. 1 abgebildete Apparat.

Die Bestimmung des Partialdruckes ergiebt sich aus der Zusammensetzung des über der Flüssigkeit befindlichen Gases. Zur Entnahme einer Durchschnittsprobe verfährt man wie folgt:

Die Flaschen F_1 und F_2 enthalten zwei getrennt zu untersuchende Lösungen. Das Gas wird herausgesogen durch die Röhren r_2; diese sind in ihrem absteigenden Teil in Abständen von ca. 2 cm perforiert und aufserhalb des Flaschenhalses rechtwinklig umgebogen. Die horizontalen Enden tragen Glashähne h_1 und h_3 mit T-Stücken t_1 und t_2. n_1 und n_3 sind Niveauröhren, welche ebenfalls durch Hähne abgeschlossen werden können. Die Sperrflüssigkeit ist Quecksilber. In ihrer Fortsetzung münden die Röhren r_2 in die gemeinschaftliche Kapillare c, welche oben einen kleinen Trichter n_2 trägt, nach unten durch einen dickwandigen Schlauch und Quetschhahn s verschlossen ist. Die Einrichtung hat den Zweck, den schädlichen Raum zwischen den Hähnen h_1 und h_3 und der Mündung der Pipettenkapillare thunlichst zu vermeiden. Sind h_1, h_3 und s geschlossen, die anderen Hähne aber offen, so wird durch Heben der Niveauröhren n_1 und n_3 alle Luft aus dem Röhrensystem verdrängt und dasselbe füllt sich allmählich mit Quecksilber. Man läfst letzteres in n_2 auf die angedeutete Höhe zu stehen kommen, schliefst nun q_1, h_2, h_4 und stülpt den dickwandigen Schlauch bei s über die vollständig mit Quecksilber gefüllte Pipette. Nun saugt man bei o, am besten mit einer Wasserstrahlpumpe, während die Hähne s und h_1 resp. h_3 geöffnet sind, bis die Pipettenkugel gefüllt ist und schliefst dann s. Es empfiehlt sich, diese Operation 2—3 mal zu wiederholen; nach dem letzten Ansaugen werden zuerst h_1 oder h_3 geschlossen, und die Kapillare der Pipette mit Quecksilber gefüllt, indem man den Quetschhahn q_4 einen Moment öffnet. Das Gas ist jetzt zur Analyse bereit. Dieselbe wurde ausgeführt nach Hempel's „exakter Methode“.[1]

Die mit den Lösungen vorgenommenen Analysen zerfallen in zwei Teile.

---

[1] Hempel, *Gasanalytische Methode*, S. 45.

a) In Bestimmung der Gesamtkohlensäure.

b) In Ermittelung des Calciums oder der gebundenen Kohlensäure.

Auch hier ist in erster Linie das Erhalten einer Durchschnittsprobe von Wichtigkeit, denn es ist klar, dafs das Wasser nicht in jeder Höhenschicht gleichmäfsig seine absorbierte Kohlensäure abgiebt; am meisten Gas verliert die oberste, am wenigsten die unterste Schicht. In der Zeichnung (Fig. 1) gehen durch eine Bohrung des Kautschukpfropfens die Röhren r_1; sie sind innerhalb der Flaschen umgebogen und im absteigenden Teile, in Abständen von 1 cm, perforiert; sie wirken wie ein Heber. Etwa mitgerissene Karbonatkrystalle werden in den Filterchen f_1 zurückgehalten; es

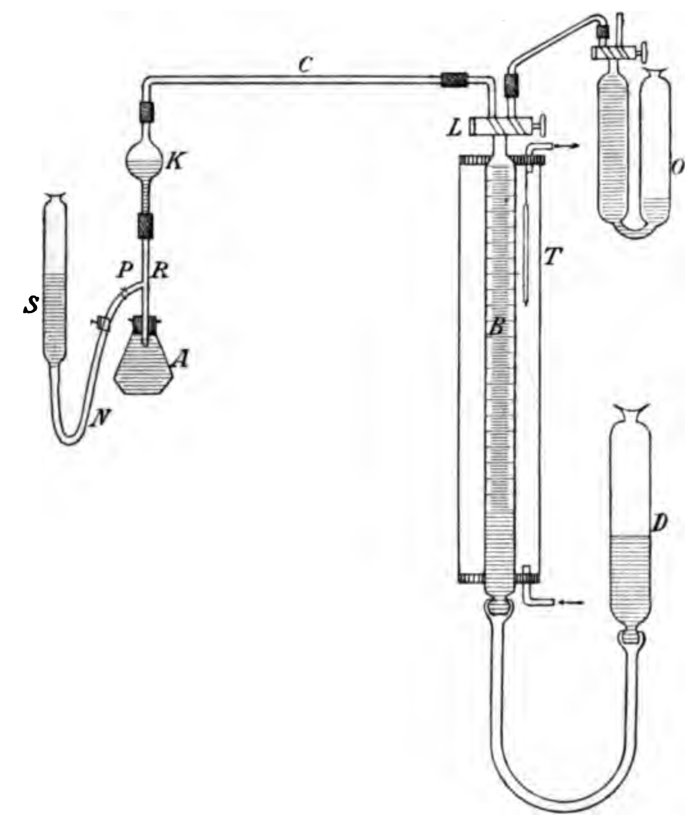


Fig. 2.

sind dies kurze, an einem Ende etwas ausgezogene Glasröhren, in deren Konus am besten Asbest gebracht wird. Daran schliefst sich

ein langer Schlauch, der in ein kurzes Glasrohr mündet, über welches, um Eintrocknen zu verhüten, ein kurzes Reagenzglas dicht gestülpt wird. Durch leichtes Drücken an den Quetschhähnen q_3 kann dem Apparat beliebig viel Wasser entnommen werden.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure geschieht am besten in dem, von dem einen von uns modifizierten, PETTERSSON'schen Apparat[1]: Das kleine Kölbchen A (s. Fig. 2) war durch Auswägen mit Wasser genau geaicht und mit einer Marke versehen worden und kann mittels eines einfach durchbohrten Gummistopfens, durch welchen eine unten zugeschmolzene λ-Röhre R geht, die etwas oberhalb des zugeschmolzenen Endes, nach dem Vorschlage von JAKOBSON, (deutsche Nordseeexpedition)[2] eine seitliche Öffnung trägt, verschlossen werden. Zur Füllung des Kolbens bringt man in denselben zuerst ca. 0.18 g feinen Aluminiumdraht (Fig. 3), läfst das zu untersuchende Wasser so rasch als möglich längs der Wandung einströmen, verschliefst sofort mit einem Pfropfen wie in Fig. 3, und

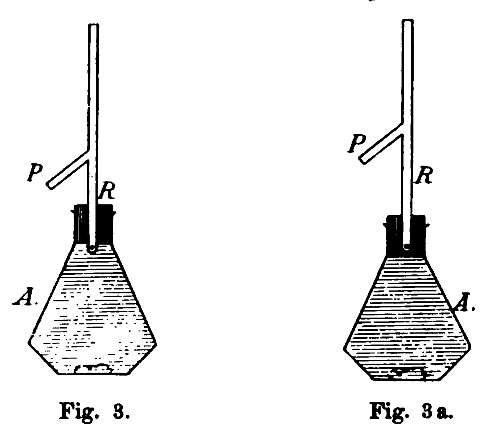


Fig. 3. Fig. 3a.

zieht dann das Rohr R in die Höhe, so dafs die Öffnung o innerhalb des Pfropfens zu liegen kommt wie in Fig. IIIa. Auf diese Weise wird völliger Abschlufs von der äufseren Luft bewirkt. Nun spült man das Rohr·R mit destilliertem Wasser gehörig aus, verbindet, wie in Fig. 2 angegeben, das obere Ende des Rohres R mit dem Mefsgefäfs B mittels der Kugelröhre K und der Kapillare C; den seitlichen Schenkel P verbindet man mit dem Salzsäurebehälter S mittels des Schlauches N, der durch einen Quetschhahn verschlossen

[1] TREADWELL, „Analyse der Passugger Mineralquellen" (Zürich 1898).
[2] *Ann. Chim. Phys.* **167**, 1.

ist. Sind alle Kautschukverbindungen mit Drahtligaturen versehen, so evakuiert man die Kugel *K* durch Senken des Quecksilberreservoirs *D* und Schliefsen des Hahnes *L*. Die Luft, die sich nun in *B* befindet, treibt man durch passende Drehung des Hahnes *L* und Heben des Quecksilberreservoirs, nach Abnehmen des Schlauches zur Orsatröhre *O*, aus dem Apparate hinaus. Durch dreimalige Wiederholung dieser Operation ist die Kugel *K* hinlänglich evakuiert. Man drückt nun die Röhre *R* sorgfältig so weit in den Pfropfen hinein, dafs die Öffnung wieder eben unter dem unteren Niveau desselben zum Vorschein kommt; es beginnt eine lebhafte Gasentwickelung, das Quecksilber fällt rasch im Mefsgefäfs *B*. (Man sorge stets dafür, dafs Minderdruck vorhanden ist.) Ist das Mefsgefäfs ca. $^3/_4$ mit Gas angefüllt, so senkt man rasch das Quecksilberreservoir *D* und schliefst den Hahn *L*. Unterdessen ist die mit Kalilauge beschickte Orsatröhre *O* mit dem Mefsgefäfs *B* in Verbindung gebracht worden, und man treibt das Gas, nach Notierung des Volums, der Temperatur und des Barometerstandes durch passende Drehung von *L* und Heben von *D* hinein, läfst es darin und stellt die Verbindung zwischen Kolben *A* und Mefsgefäfs *B* wieder her, wobei von neuem Gas entwickelt wird. Findet die Entwickelung langsam statt, so unterstützt man sie durch Erwärmen des Kolbens. Das erhaltene Gas wird nach Ablesen des Volums, der Temperatur und des Drucks, in die Orsatröhre gebracht. Man wiederholt das Austreiben des Gases durch Auskochen, bis nur wenig Gas entwickelt wird. Nun erst läfst man die Salzsäure in den Kolben hinein. Man erzeugt Minderdruck, läfst durch sorgfältiges Öffnen des Quetschhahnes *h* einige Kubikcentimeter Salzsäure (1 : 2) in das Zersetzungsgefäfs *A* einströmen und schliefst sofort den Quetschhahn. Es beginnt von neuem eine lebhafte Gasentwickelung. Das Gas wird, wie oben geschildert, abgemessen und in die Orsatröhre getrieben. Zum Schlufs läfst man noch mehr Salzsäure hinein und erhitzt zum starken Sieden, aber so, dafs kein Wasser in das Mefsgefäfs gelangt; das Aluminium löst sich, und die letzten Spuren der Kohlensäure werden durch den sich entwickelnden Wasserstoff in das Mefsgefäfs getrieben. Nachdem alles ausgekochte Gas in der Orsatröhre genügend lange mit Kalilauge, bis zur völligen Absorption der Kohlensäure, behandelt worden ist, nimmt man es in das Mefsgefäfs zurück, zieht dessen Volum von der Summe sämtlicher Ablesungen ab und erhält so das Volum der G e s a m t k o h l e n s ä u r e. Eine Bestimmung läfst sich bequem in $^1/_2$ bis

$^3/_4$ Stunden ausführen und die erhaltenen Resultate lassen, wie folgende Zahlen zeigen, nichts zu wünschen übrig.

0.9952 g Soda (chemisch rein) entsprechend 0.4126 g Kohlensäure gaben im Apparat: 233.0 ccm Kohlensäure, entsprechend 0.41264 g Kohlensäure, ($b = 718{\cdot}5$ mm, $t = 11.2^\circ$ C.)

Es wurde ferner Kaliumbikarbonat dargestellt und nach der beschriebenen Methode die Kohlensäure bestimmt.

Abgewogene Substanz	Kohlensäure ccm	Barometerstand b	Temperatur t	Kohlensäure g	Kohlensäure %
0.7786	196.2	725.7	15.7°	0.3405	43.74
0.6993	176.7	725.5	16.2°	0.2989	43.74
0.6554	167.9	719.2	17.2°	0.2867	43.75
0.5475	137.3	724.5	14.3°	0.2394	43.73
0.7517	187.8	726.4	14.2°	0.3285	43.74

Die Theorie verlangt 43.94 % Kohlensäure; das Kaliumbikarbonat wurde gereinigt und nochmals analysiert:

Abgewogene Substanz	Kohlensäure ccm	Barometerstand b	Temperatur t	Kohlensäure g	Kohlensäure %
0.7834	197.0	726.6	14.5°	0.3442	43.94
0.5052	127.4	721.6	14.2°	0.2217	43.88
0.5503	138.3	729.9	16.3°	0.2416	43.90

Bestimmung des Kalkgehalts der Lösung. Der Kalk wurde mit genau gestellter $^1/_{10}$-normaler Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Die Verminderung des Partialdruckes geschieht, wie eingangs erwähnt wurde, durch Verdrängen eines Teiles der über der Flüssigkeit befindlichen Kohlensäure durch Luft. In der Zeichnung (Fig. 1) dienen dazu die Röhren r_2 und r_3, erstere mit ihren Fortsätzen t_1 und t_2; r_3 sind aufserhalb der Flaschen rechtwinklig umgebogene, durch Schlauch und Quetschhähne abgeschlossene Glasröhren, die in der Bohrung des Zapfens dicht sitzen, aber doch leicht in demselben auf- und abwärts bewegt werden können.

Man verfährt folgendermafsen: Die Schlauchenden bei t_1 oder t_2 werden abgenommen, die Quetschhähne q_1 geöffnet und nun von t_1 resp. t_2 her Luft mit einer Wasserstrahlpumpe durchgesaugt.

Will man den Partialdruck nur langsam vermindern, so verdrängt man das Gas durch Luft, ohne letztere durch die Flüssigkeit zu leiten. Weit rascher nimmt derselbe ab, wenn man die Luft anfangs durch die Lösung eintreten läſst, und dann erst die auf dem Wasserspiegel ruhende kohlensäurehaltige Atmosphäre durch Luft verdünnt. Nun schlieſst man den Apparat und muſs in beiden Fällen mehrere Tage warten, bis Gleichgewicht hergestellt ist.

I. Das Calciumbikarbonat.

Das Ausgangsmaterial war gebrannter Kalk; er wurde mit Wasser gelöscht, die anfangs entstehende Milch von den festen Partien wiederholt abgegossen und schlieſslich ein ganz dünner Brei hergestellt. Unterdessen war in einem ungefähr 20 Liter fassenden Ballon destilliertes Wasser mit Kohlensäure gesättigt worden. Die Kohlensäure wurde einem Kipp'schen Apparat entnommen und gut gewaschen; es empfiehlt sich, in die erste Waschflasche eine Lösung von Natriumbikarbonat mit Methylorange gefärbt, zu bringen, um jede Spur Salzsäure zurückzuhalten. Anfangs leitet man einen kräftigen Strom Gas durch, und läſst nach Ablauf von 2 Stunden verschlossen unter Kohlensäuredruck stehen. Von Zeit zu Zeit schüttelt man kräftig um; es geht dabei Kalk zuerst in Karbonat über, welches seinerseits, amorph ausfallend, sich in dem kohlensäurehaltigen Wasser verhältnismäſsig leicht zu Bikarbonat löst. Hat man etwa eine Woche gewartet, so ist die Flüssigkeit gesättigt und wird ohne Druckverminderung und unter Luftabschluſs vom ungelösten Karbonat filtriert (s. Fig. 4).

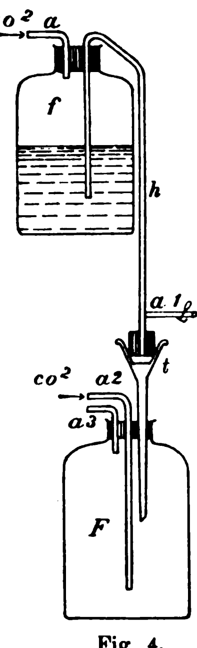


Fig. 4.

Die Lösung befindet sich in Flasche *f*, welche mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist. Durch eine Bohrung geht das Rohr *a*, dicht unter dem Zapfen mündend; durch die andere das Heberrohr *h*. Dieses trägt auſserhalb der Flasche an seinem tiefsten Teil einen seitlichen Fortsatz a_1, welcher mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen ist. *h* selbst mündet in einen Gooch'schen

Tiegel im Trichter *t*, der in den Hals der Flasche *F* (einen oben beschriebenen Apparat vorstellend) eingesetzt ist. Der Kork der Flasche *F* trägt noch die Röhren a_2 und a_3. Die Filtration setzt man in Gang, indem man zuerst die Flasche *F* von a_3 her mit Kohlensäure rasch füllt, bei *a* den KIPP'schen Apparat anschliefst und durch kurzes Ansaugen bei a_1 die Flüssigkeit in den Tiegel hebert. Durch den Druck von *a* und die saugende Wirkung von *h* geht die Filtration ohne jedes Dazuthun vor sich; es werden etwa 10 Liter Lösung in 12 Stunden filtriert.

Versuch 1.

Die so erhaltene Lösung wurde in einen Raum von konstanter Temperatur gebracht und dort 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit man berechtigt ist, anzunehmen, dafs die Flüssigkeit die Temperatur von 15° C. angenommen hat. Die Lösung, welche unter einem Partialdruck der Kohlensäure = 1 Atmosphäre steht, wurde an vier auf einander folgenden Tagen analysiert und die Gesamtkohlensäure und das Calcium konstant gefunden, zu:

a) Gesamtkohlensäure.

Verwandt wurden 92.67 ccm Wasser.

Gefunden nach 4—5maligem Auskochen $CO_2 + H = 177.3$ ccm
Nach Absorption über Kalilauge . . . $H = 42.6$ ccm

Die Differenz giebt Kohlensäure . . . $CO_2 = 134.7$ ccm
bei einem Barometerstand $b = 724.7$ mm und der Temperatur $t = 10.4°$ C.

Auf 0° und 740 mm reduziert, erhält man . . = 121.74 ccm
Dies giebt aus 100 ccm Wasser . . . . . . = 131.40 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure . . . . . . = 258.4

und verwandt wurden 92.67 ccm Wasser.

Gefunden nach 4—5maligem Auskochen $CO_2 + H = 178.1$ ccm
Nach Absorption über Kalilauge . . . $H = 43.5$ ccm

Die Differenz giebt Kohlensäure . . . $CO_2 = 134.6$ ccm
bei einem Barometerstand $b = 726.1$ mm und einer Temperatur $t = 10.0°$ C.

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhält man . . = 122.0 ccm
Dies giebt aus 100 ccm Wasser . . . . . . = 131.6 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure . . . . . . = 258.8

b) Das Calcium, ermittelt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Säure.

In allen vier Fällen gefunden, per 100 ccm Wasser 22.34 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure vom Koëffizienten ($C = 1.0346$), dies giebt 23.11 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure (exakt), entsprechend:

115.6 mg Calciumkarbonat mit 50.9 mg gebundener Kohlensäure und
187.2 mg Calciumbikarbonat mit 101.8 mg Kohlensäure.

Zur Kontrolle der Titration wurde der Kalkgehalt durch Abdampfen einer Probe und Wägen des Calciumkarbonats ermittelt. Da aber der Kalk, welcher zur Bereitung der Lösung verwandt wurde, nicht ganz rein war und bei der qualitativen Prüfung geringe Mengen von Calciumsulfat, Kieselsäure und Eisenoxyd aufwies, so mufsten erst diese Verunreinigungen quantitativ bestimmt werden.

Die Schwefelsäure des Calciumsulfats wurde, auf gewöhnliche Art als Baryumsulfat bestimmt, ergab in 100 ccm Wasser:

0.0005 g Calciumsulfat ($CaSO_4$).

Die Kieselsäure nach der üblichen Methode ermittelt, ergab als Mittel von vier Analysen, in 100 ccm Wasser:

0.0006 g Kieselsäure (SiO_2).

In den salzsauren Filtraten der Kieselsäureabscheidungen wurde das Eisen durch Titration mit $^1/_{100}$-norm. Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Das Mittel aus zwei Bestimmungen ergab in 100 ccm Wasser:

0.0010 g Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Stellt man die Verunreinigungen in ihren quantitativen Ergebnissen übersichtlich zusammen, so hat man in 100 ccm Wasser:

0.0005 g Calciumsulfat,
0.0006 g Kieselsäure,
0.0010 g Eisenoxyd.

Summiert: 0.0021 g Verunreinigungen.

100 ccm Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf 140—150° C. erhitzt, ergaben:

118.0, 118.1 und 117.9 mg Calciumkarbonat; im Mittel 118.0,
in 100 ccm Wasser gravimetrisch gefunden:

Calciumkarbonat	118.0 mg
durch Titration ermittelt	115.5 mg
gäbe Verunreinigung	2.5 mg

Es beträgt der Unterschied zwischen gravimetrisch und titrimetrisch ermitteltem Calciumkarbonat 0,4 mg, was als gute Übereinstimmung anzusehen ist.

Die unter Versuch I angeführten Analysen ergaben das Resultat:

100 ccm Wasser, unter dem Partialdrucke der Kohlensäure = 1 Atmosphäre, enthalten:

Gesamtkohlensäure	258.6 mg
187.2 mg Calciumkarbonat mit Kohlensäure . .	101.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	156.8 mg

Versuch 2.

Nach der auf Seite 176 beschriebenen Methode wird nun der Partialdruck vermindert und, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, folgende 3 Gröfsen ermittelt:

a) Der Partialdruck. Derselbe (P) ergiebt sich aus folgender Formel, wo p die auf den Normalzustand reduzierte, prozentuale Zusammensetzung des Gases bedeutet: $P = \frac{p}{100} \cdot 760$.

Die Analyse im Hempel'schen Apparat für exakte Gasanalyse ergab folgende Zahlen:

Nullpunkt = 2.2	Stand des Quecksilbers im Barometerrohr des Apparates	Temperatur	Barometerstand
Anfangsvolumen	58.0 mm	12.5°	726.1 mm
Volumen nach Absorption des CO_2	123.7 mm	12.5°	726.1 mm

Wassertension bei 12.5° C. = 10.8 mm.

Das Anfangsvolumen stand unter dem Drucke:

726.1 − (55.8 + 10.8) = 659.5 mm.

Gas—CO_2 stand unter dem Drucke:

726.1 − (121.5 + 10.8) = 593.8 mm.

Daher ist 659.5 : 593.8 = 100 : x

x = 90.02 % Luft, folglich enthalten 100 ccm der Atmosphäre 9.98 ccm Kohlensäure. Diese Zahl auf 0° und 760 mm reduziert giebt 8.94, welchen Wert man zur Berechnung des Partialdruckes einfach in obige Formel für p einzusetzen hat; man erhält dann 67.9 mm Quecksilberpartialdruck.

b) Die Gesamtkohlensäure. An der Oberfläche der Lösung war eine schwache Krystallausscheidung von Calciumkarbonat zu be-

obachten, die aber weder gasvolumetrisch noch titrimetrisch bestimmt werden konnte. Darnach dürfen wir schliefsen, dafs vom Partialdruck von ungefähr 70 mm an, die Löslichkeit des Bikarbonats ungemein langsam zunimmt; sie läfst sich mit Hilfe vorliegender Versuchsanordnung innerhalb dieses Intervalls nicht bestimmen.

Es fand sich, wie bei Versuch I, in 100 ccm Wasser: 258.7 mg Gesamtkohlensäure.

c) Das Calcium, ermittelt durch Titration mit $^1/_{10}$-normaler Salzsäure ergab dieselben Zahlen wie bei Versuch I, mithin enthalten:

100 ccm Wasser entsprechend einem Partialdruck der Kohlensäure an 8.94 % bei 0° und 760 mm:

Gesamtkohlensäure	258.7 mg
187.2 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	101.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	156.9 mg

Versuch 3.

Der Partialdruck wird analog vermindert und nachdem das System zur Ruhe gekommen ist, die Analysen in gleicher Weise wiederholt.

a) Der Partialdruck. Die Gasanalyse wird nach genau gleichem Schema berechnet, wie bei Versuch 2.

Nullpunkt = 2.0	Stand des Quecksilbers im Barometerrohr des Apparates	Temperatur	Barometerstand
Anfangsvolumen	76.6 mm	12.2°	719.5 mm
Volumen nach Absorption des CO_2	119.6 mm	12.2°	719.5 mm

Wassertension bei 12.2° C. = 10.6 mm.

Das Anfangsvolumen stand unter dem Druck:

$$719.5 - (74.6 + 10.6) = 634.3 \text{ mm}.$$

Luft—CO_2 stand unter dem Druck:

$$719.5 - (117.6 + 10.6) = 591.3 \text{ mm}.$$

Daher ist

$$634.3 : 591.3 = 100 : x$$

$x = 93.22$ % Luft; folglich enthalten 100 ccm des analysierten Gases: 6.78 % Kohlensäure; dies giebt auf den Normalzustand reduziert 6.04 % und mm Quecksilber 45.9.

b) Die Gesamtkohlensäure:

Angewandt wurden 92.67 ccm Lösung:

Gefunden nach 4—5maligem Auskochen: $CO_2 + H = 204.1$ ccm
„ nach Absorption über Kalilauge $H = 108.3$ ccm

Die Differenz giebt Kohlensäure $CO_2 = 95.8$ ccm
bei einem Barometerstand $b = 719.0$ mm und einer Temperatur $t = 11.2°$ C.

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhält man . . 85.62 ccm
Dies giebt aus 100 ccm Wasser . . . . . . 92.394 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure 181.7

c) Das Calcium, bestimmt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

100 ccm Lösung verbrauchten:

20.90 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure vom Koëffizient $C = 1.0364$ oder
21.66 ccm exakt $^1/_{10}$-norm. Säure,

entsprechend 108.3 mg Calciumkarbonat mit 47.7 mg gebundener Kohlensäure und 175.5 mg Calciumbikarbonat mit 95.4 mg Kohlensäure.

Hat man durch Verdünnen der kohlensäurehaltigen Atmosphäre mit Luft den Partialdruck vermindert, so beginnt die Ausscheidung von Karbonat, die bedingt ist durch Entweichen von Kohlensäure aus dem Wasser in die Atmosphäre. Diese Reaktion ist beendet, wenn einerseits kein Calcium mehr ausfällt, andererseits die Gasanalyse kein Steigen im Partialdruck erkennen läfst. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs man sich zur Feststellung des Gleichgewichts am sichersten an die Gasanalyse hält. Es entspricht 1) einer kleinen Abnahme im Calcium eine verhältnismäfsig grofse Zunahme des Partialdrucks und 2) bleibt bei gleichem Resultat zweier nach einander ausgeführter Gasanalysen auch die Löslichkeit des Bikarbonats gleich, wie nachstehende Zahlen zeigen:

In 100 ccm	mg Ca	mg Bikarbonat	% CO_2, 0° u. 760 mm
Versuch 2	46.2	187.2	8.94
	46.3	187.6	3.47
	43.9	177.6	6.28
Versuch 3	43.3	175.5	6.04
	43.3	175.5	6.02

Zu Anfang des Versuchs hatte die Atmosphäre oberhalb des Wassers einen Kohlensäuregehalt von 8.94 %. Es wurde nun noch Luft eingesogen und, sofort nach dem Mischen, das überstehende Gas untersucht. Wir fanden einen Kohlensäuregehalt von nur

3.47 %. Nach längerem Stehen wurde eine zweite Probe des Gases, sowie eine solche des Wassers untersucht. Der Kohlensäuregehalt war auf 6.23 %, also fast auf das Doppelte gestiegen, dagegen hatte der Bikarbonatgehalt um 10 mg pro 100 ccm Wasser abgenommen. Von diesem Punkte an blieb, sowohl der Kohlensäuregehalt des Gases, als auch der Kalkgehalt der Lösung konstant.

Versuch 3 ergiebt also, dafs 100 ccm Wasser unter einem Partialdruck 45.9 mm, entsprechend 6.04 % Kohlensäure, enthalten:

Gesamtkohlensäure	181.7 mg
175.5 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	95.4 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	86.3 mg

In dieser Art wurden alle Versuche angestellt, und soll daher im folgenden die Angabe der Ausrechnung fortfallen.

Versuch 4 ergab:

a) gasanalytisch die Resultate:
6.23 % Kohlensäure bei 716.4 mm Barometerstand und der Temperatur $t = 14.8^0$ C.; dies giebt beim Normalzustand 0^0 und 760 mm, 5.45 % in mm Quecksilber = 41.4.

b) Gesamtkohlensäure: angewandt 92.67 ccm Lösung, giebt 74.8 ccm Kohlensäure bei $b = 715.0$ mm und $t = 13.2^0$ C., das giebt aus 100 ccm Lösung: 139.6 mg Kohlensäure.

c) Das Calcium, ermittelt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, giebt in 100 ccm Lösung: 98.6 mg Calciumkarbonat mit 43.4 mg gebundener Kohlensäure und 159.7 mg Bikarbonat mit 86.8 mg Kohlensäure,

mithin enthalten unter einem Partialdruck von 41.4 mm, entsprechend, bei 0^0 und 760 mm, 5.45 % Kohlensäure, 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	139.6 mg
159.7 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	86.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	52.8 mg

Nach Versuch 5

enthalten unter einem Partialdruck von 16.6 mm, entsprechend, bei 0^0 und 760 mm, 2.18 % Kohlensäure, 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	132.1 mg
154.0 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	83.6 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	48.5 mg

Versuch 6 giebt die Resultate:

Bei einem Partialdruck von 14.4 mm, entsprechend, bei 0^0 und 760 mm. 1.89 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	115.7 mg
149.2 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	81.0 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	34.7 mg

Versuch 7.

Bei einem Partialdruck von 13.1 mm, entsprechend, bei 0° und 760 mm, 1.72 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	96.7 mg
133.1 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	72.4 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	24.3 mg

Versuch 8.

Bei einem Partialdruck von 6.0 mm, entsprechend, bei 0° und 760 mm, 0.79 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	82.3 mg
124.9 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	67.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	14.5 mg

Versuch 9.

Bei einem Partialdruck von 3.1 mm, entsprechend, bei 0° und 760 mm, 0.41 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	49.3 mg
82.1 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	44.6 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	4.7 mg

Versuch 10.

Bei einem Partialdruck von 1.9 mm, entsprechend, bei 0° und 760 mm, 0.25 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	35.3 mg
59.5 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	32.4 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	2.9 mg

Versuch 11.

Bei einem Partialdruck von 0.6 mm, entsprechend, bei 0° und 760 mm, 0.08 % Kohlensäure, enthalten 100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	21.4 mg
40.2 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure . .	21.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	−0.4 mg

Versuch 12.

Bei einem Partialdruck von 0.0 mm enthalten 100 ccm Lösung, wie durch drei nacheinander ausgeführte Analysen festgestellt wurde:

Gesamtkohlensäure	21.1	21.1	21.0 mg
38.5 mg Calciumbikarbonat mit Kohlensäure	21.0	21.0	21.0 mg

Die Differenz giebt keine freie Kohlensäure.

Die aus diesen 12 Versuchen gewonnenen Resultate sollen übersichtlich in nachstehender Tabelle zusammengefaſst werden:

Tabelle I.

100 ccm Gas, oberhalb der Flüssigkeit enthalten				100 ccm der Lösung						
CO_2 b, t ccm	beim Barometerstand b	und der Temperatur t	reduziert auf 0° u. 760 mm	verbrauchten ccm $^1/_{10}$-norm. HCl	entsprechend $CaCO_3$	entsprechend mg gebunden. CO_2	ccm Kohlensäure	bei der Temperatur t	dem Barometerstand b	entsprechend mg Gesamt-CO_2
9.98	725.1	12.5°	8.94	23.11	115.6	50.9	145.3	10.0°	726.1	258.7
6.78	719.5	12.2°	6.04	21.66	108.3	47.7	103.4	11.2°	719.0	181.7
6.23	716.4	14.8°	5.45	19.71	98.6	43.4	80.7	13.2°	715.0	139.6
2.47	726.8	15.8°	2.18	19.01	95.1	41.8	75.1	13.1°	726.8	132.1
2.15	724.1	16.6°	1.89	18.42	92.1	40.5	66.1	13.3°	724.1	115.7
1.95	728.3	17.5°	1.72	16.43	82.2	36.2	54.4	11.4°	728.3	96.7
0.89	732.8	17.5°	0.79	15.42	77.1	33.9	46.3	12.3°	732.8	82.3
0.47	726.6	17.8°	0.41	10.14	50.7	22.3	27.8	11.5°	726.6	49.3
0.28	726.0	17.5°	0.25	7.35	36.8	16.2	20.1	13.3°	725.3	35.3
0.09	724.0	18.0°	0.08	4.96	24.8	10.9	12.2	13.9°	722.7	21.4
—	—	—	—	4.75	23.8	10.5	12.1	13.8°	724.8	21.1
—	—	—	—	4.75	23.8	10.5	12.1	13.8°	723.5	21.1
—	—	—	—	4.75	23.8	10.5	11.9	12.5°	727.5	21.0

Aus Tabelle I berechnet sich

Tabelle II.

Kohlensäure im Gas bei 0 und 76 %	Quecksilber-Partialdruck mm	Freie Kohlensäure mg	Calcium-bikarbonat mg	Gesamt-calcium mg
8.94	67.9	157.4	187.2	46.2
6.04	45.9	86.3	175.5	43.3
5.45	41.4	52.8	159.7	39.4
2.18	16.6	48.5	154.0	38.0
1.89	14.4	34.7	149.2	36.8
1.72	13.1	24.3	133.1	32.9
0.79	6.0	14.5	124.9	30.8
0.41	3.1	4.7	82.1	20.3
0.25	1.9	2.9	59.5	14.7
0.08	0.6	—	40.2	9.9
—	—	—	38.5	9.5
—	—	—	38.5	9.5
—	—	—	38.5	9.5

Die Zusammenstellung der Versuche zeigt, dafs die drei Gröfsen: Partialdruck in $^0/_0$ bei 0^0 und 760 mm, Calciumbikarbonat und freie Kohlensäure (Tabelle II) in steter Abnahme begriffen sind. Bei einem Partialdruck von 0 mm Quecksilber verschwindet die freie Kohlensäure vollständig und die Gesamtkohlensäure wird der dem Calciumbikarbonat entsprechenden Kohlensäuremenge gleich. Daraus ist der eingangs der Arbeit bereits erwähnte Schlufs berechtigt, Calciumbikarbonat in Lösung als beständiges Salz anzunehmen.

Die Löslichkeit des Calciumkarbonats beträgt bei dem mittleren Barometerstand von Zürich und der Temperatur von 15^0 C. 0.3850 g im Liter.

Die Art und Weise, wie die Löslichkeit dieses Salzes vom Partialdruck der Kohlensäure einerseits, und der im Wasser gelösten freien Kohlensäure andererseits, abhängt, zeigt am besten eine graphische Darstellung.

Kurve 1.

Auf der Abscisse findet man aufgetragen mg Calciumbikarbonat, auf der Ordinate $^0/_0$ Kohlensäure, reduziert auf 0^0 und 760 mm. Die Verbindungslinie der Schnittpunkte giebt die gezeichnete Kurve. Genau so begründet sich

Kurve 2.

Auf der Abscisse sind aufgetragen mg Bikarbonat, auf der Ordinate mg in Wasser gelöste freie Kohlensäure; das gezeichnete Bild giebt den Verlauf der Löslichkeit sehr deutlich an. Wie erwartet wurde, besteht keine direkte Proportionalität zwischen den Gröfsen, welche je auf Ordinate und Abscisse aufgetragen sind; anfangs wächst die Löslichkeit bei zunehmendem Partialdruck schnell, das Gegenteil tritt am Schlufs der Kurve ein.

Kurvenbilder für Calciumbikarbonat.

1. Die Löslichkeit als Funktion des Partialdruckes.

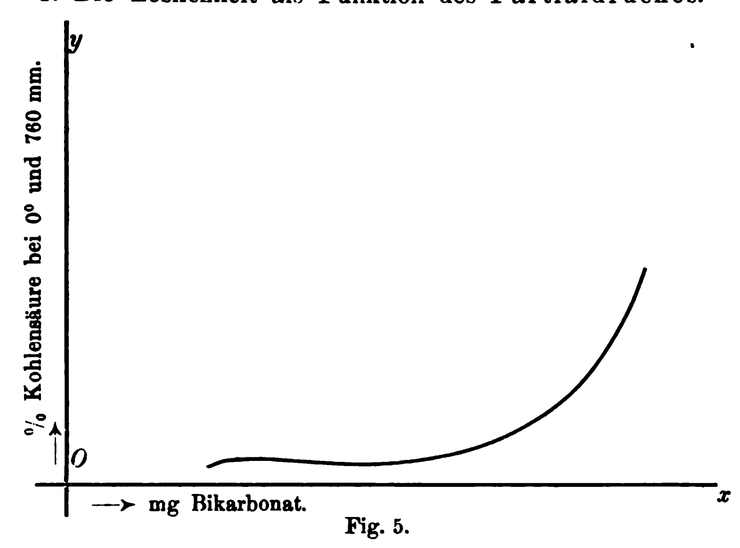


Fig. 5.

2. Die Löslichkeit als Funktion der in Wasser gelösten „freien“ Kohlensäure.

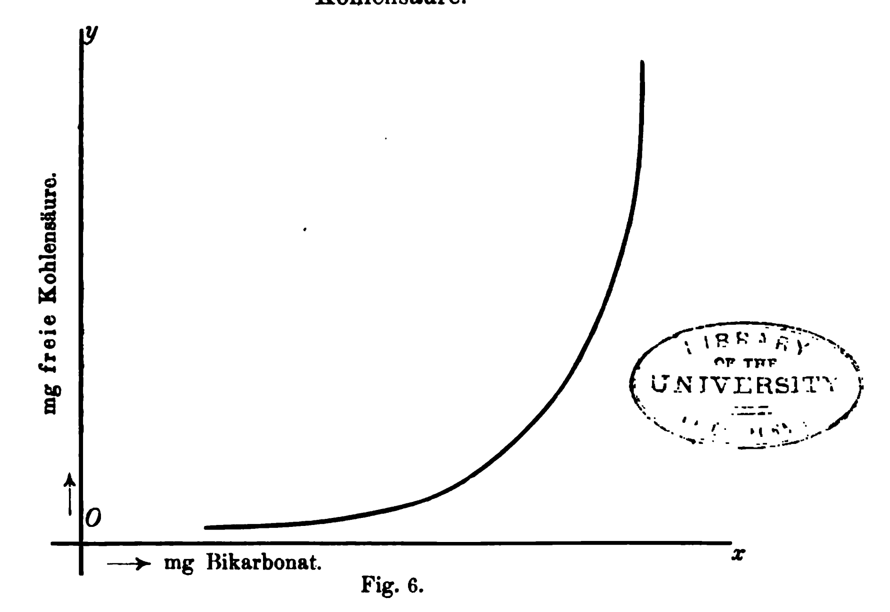


Fig. 6.

An dieser Stelle seien die wichtigsten Litteraturangaben über die Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser angeführt.

Der Übersicht halber haben wir eine kleine Tabelle zusammengestellt und die Umrechnung vorgenommen auf

g $CaCO_3$ im Liter:	t = Temperatur:	
0.7003 g $CaCO_3$	0°	LASSAIGNE[1]
0.8803 g $CaCO_3$	10°	LASSAIGNE[1]
0.6700 g $CaCO_3$		BERGMANN[2]
1.800 g (gebr. Kalk)		BISCHOFF[3]
2.800 g (ganz rein)		BISCHOFF[3]
2.500 g $CaCO_3$		MARCHAND[2]
1.0—1.5 g $CaCO_3$		STRUVE[2]
3.0 g $CaCO_3$		CARO[2]
0.9852 g $CaCO_3$	21°	WARINGTON[4]
$p = 0.7483$ m.		

Nach diesen Angaben schwankt die Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser von 0.7003—3.0 g pro Liter. Am auffallendsten sind die Angaben BISCHOFF's u. a.. dafs die Löslichkeit dss Calciumkarbonates abhängig sei von der Reinheit des Ausgangsmateriales zur Darstellung des Calciumhydroxydes, resp. des Karbonates.

So findet BISCHOFF, dafs beim Behandeln des, aus reinstem Marmor gewonnenen Kalkes, mit kohlensäurehaltigem Wasser, sich 2.8 g Calciumkarbonat im Liter Wasser lösten, während von demselben Wasserquantum nur 1.8 g Karbonat gelöst werden, wenn gewöhnlicher gebrannter Kalk als Ausgangsmaterial verwendet wurde. Diese Verschiedenheiten in der Löslichkeit des Calciumkarbonates können wir nicht bestätigen, noch können wir einen Grund dieser Verschiedenheiten einsehen, denn in allen Fällen resultiert, durch das Brennen des Ausgangsmateriales, Kalk, welcher zu Calciumhydroxyd gelöscht wird, das in allen Fällen durch Kohlensäure in voluminöses, fleckiges Calciumkarbonat verwandelt und, von kohlensäurehaltigem Wasser, als Bikarbonat gelöst wird. Nach

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **44**, 248.

[2] Entnommen CARO's Inaugural-Dissertation (Jena 1873) und *Arch. Pharm.* (1874) [3] **4**, 145.

[3] *Jahrb. chem. phys. Geol.* (Bonn) **2**, 64.

[4] *Journ. Chem. Soc.* **6**, 296.

unsern Versuchen ergaben bei 15° gesättigte Calciumbikarbonatlösungen, ob aus reinem oder unreinem Kalkstein gewonnen, einen Calciumkarbonatgehalt pro Liter zu 1.13—1.17 g.

Zum Überflufs führten wir folgende Versuche aus:

Je 10 g Kalk, einmal gewöhnlich rein, das andere Mal hergestellt durch Brennen von Marmorstücken im Muffelofen, wurden mit ca. 300 ccm Wasser gelöscht und in die Kalkmilch Kohlensäure eingeleitet bis zur Sättigung. Nach 24 Stunden ein Teil der Lösung durch einen trockenen GOOCH'schen Tiegel filtriert und das gelöste Calciumkarbonat mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure titriert; daraus ergab sich die Löslichkeit zu:

1.31 g $CaCO_3$ (gew. gebrannter Kalk) im Liter und
1.30 g $CaCO_3$ (reiner „ „) im Liter,

also in beiden Fällen dieselbe Zahl ($t = 13.2^0$).

Nach weiterem Stehen war keine Zunahme an Calcium eingetreten.

Bei $t = 2.8^0$ C. ergab sich: 1.45 g $CaCO_3$ im Liter.

Das Studium über die Löslichkeit des Calciumkarbonats unter analogem Gesichtspunkt durchgeführt, wie es hier für das Bikarbonat geschehen ist, liegt in einer Arbeit von SCHLOESING[1] vor. Die von ihm angeführte Tabelle ist die folgende:

$t = 16^0$ Druck in mm Kohlensäure	mg $CaCO_3$	mg $CaO + CO_2$ im Liter
0.000504	74.6	60.96
0.000808	85.0	72.11
0.00333	137.2	123.0
0.01387	223.1	218.4
0.0282	296.5	310.4
0.05008	360.0	408.5
0.1422	583.0	—
0.2538	663.4	1072.0
0.4167	787.5	1500.0
0.5533	885.5	1846.0
0.7297	972.0	2270.0
0.9841	1086.0	2864.0

Da nicht angegeben ist, wie der Partialdruck berechnet wurde, so kann man darüber nichts aussagen.

[1] *Compt. rend.* 74, 1552.

Schloesing arbeitete wie folgt: Krystallisiertes, reines Calciumkarbonat wurde in Wasser suspendiert und durch die Flüssigkeit kohlensäurehaltige Luft geleitet, bis gravimetrisch keine Zunahme an Calcium erkennbar war. In der Berechnung des gelösten Calciumkarbonats liegt vermutlich ein Fehler, indem Schloesing in der stark kohlensäurehaltigen Lösung, Karbonat neben Bikarbonat, annimmt.

So berechnet er:

	mg im Liter
1. $CaCO_3$ (neutral, nach eigenen Löslichkeitsversuchen) .	13.1 mg
2. Alles Calcium als Karbonat gerechnet	360.0 mg
Die Differenz giebt Calciumkarbonat als Bikarbonat	346.9 mg

Er spricht deshalb von folgenden drei Kohlensäuremengen:

CO_2 entsprechend dem neutralen Calciumkarbonat	5.76 mg
CO_2 entsprechend dem Bikarbonat	305.30 mg
CO_2 frei	97.57 mg
Summe =	408.63 mg

Caro[1] verneint, gestützt auf den folgenden Versuch, überhaupt die Existenz des Calciumbikarbonats.

Eine Lösung von Calciumbikarbonat mit überschüssiger Kohlensäure wurde an der Luft stehen gelassen, bis eine Ausscheidung von Karbonat an der Oberfläche begann, und dann der Gehalt der klaren Lösung an Kalk und Kohlensäure bestimmt. Caro führt folgende Belegzahlen an:

5 ccm der Lösung enthalten:

$CaCO_3$	$= CaO$	$+ CO_2$
0.00270 g	0 0015176 g	0.0011924 g

Die Gesamtkohlensäure wurde bestimmt durch Fällen einer gleich grofsen Probe von 5 ccm mit ammoniakalischem Baryumchlorid, und ergab im Niederschlag Baryumkarbonat + Calciumkarbonat = 0.0666 g; dies giebt nach Abzug des titrimetrisch gefundenen Calciumkarbonats, das Baryumkarbonat = 0.0639 g. Die daraus berechnete Kohlensäure = 0.0142 g entspricht freier + halbgebundener Kohlensäure.

[1] l. c.

Caro's Schlufsresultat ist also:

Gebundene Kohlensäure . . . . . =0.0011924 g
Halbgebundene + freie Kohlensäure =0.0142 g

Das Verhältnis der beiden Zahlen ist 1 : 10, was auf Anwesenheit von Calciumbikarbonat bei viel freier Kohlensäure schliefsen läfst.

Die oben von uns erhaltenen Zahlen lassen also des bestimmtesten vermuten, dafs Calciumbikarbonat in äufserst verdünnten Lösungen existiert. Es konnte deshalb einiges Interesse bieten, die Leitfähigkeit dieses Salzes zu bestimmen. Küster[1] giebt an, dafs die Bikarbonate in stark verdünnten Lösungen hydrolytisch gespalten sind, was daran erkennbar ist, dafs deren Lösung Phenolphtaleïn schwach rötet, was wir für Calciumbikarbonat bestätigen konnten. Es mufste sich also das Salz bei den Leitfähigkeitsmessungen nicht normal verhalten. Gearbeitet wurde anfangs bei 15° mit dem Arrhenius'schen Gefäfs; später wurden die Messungen bei 18° ausgeführt, da auch bei dieser Temperatur das Salz in Lösung beständig ist, wenn auch in anderer Konzentration.

Da in so verdünnter Lösung das Arrhenius'sche Gefäfs nicht zweckentsprechend ist, so wurde in einem Apparat mit vertikal stehende Elektroden gearbeitet, die mit Schmelzglas absolut fixiert waren.

Die Kapazität ergab sich in drei auf einander folgenden Messungen zu: 20.23 20.19 20.23.

Die Versuche wurden nach der bekannten Verdünnungsmethode mit einem Leitfähigkeitswasser, von dem Leitvermögen 0.9—1.0 10^{-6}, welches in keiner Art in Berücksichtigung gezogen wurde, ausgeführt.

Die bei 18° erhaltenen Zahlen waren bei vier auf einander folgenden Messungen:

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
623	125.1	124.8	125.6	124.6
1246	134.9	134.8	135.3	134.7
2492	141.5	141.3	141.2	141.4
4984	149.4	151.1	151.2	150.1
9968	(160.5)	(161.9)	163.7	162.3
19936	(176.4)	(178.3)	180.1	179.9
39872	(201.8)	(207.3)	208.9	258.1

[1] *Z. anorg. Chem.* **13**, 127.

Die Leitfähigkeit erreicht also auch in den stärksten Verdünnungen kein Maximum; ein Fall, der gewöhnlich bei hydrolytisch gespaltenen Salzen eintritt.

Ein ganz analoges Verhalten ergab das Kaliumbikarbonat; die dabei erhaltenen Zahlen sind:

v	μ_1	μ_2	μ_3
256	90.0	90.4	90.4
512	92.0	92.3	92.1
1024	93.5	93.8	93.7
2048	95.8	96.2	96.0
4096	99.1	100.0	99.1
8192	106.8	105.7	104.1
16384	(117.8)	(114.7)	(120.0)
32768	(136.7)	(138.7)	(140.2)

II. Das Calciumbikarbonat in kochsalzhaltigen Lösungen.

Aus Kippenberger's Versuchen geht hervor, dafs Calciumkarbonat in konz. Kochsalzlösung ca. dreimal löslicher ist, als in Wasser. Diese gröfsere Löslichkeit ist wahrscheinlich bedingt durch die Bildung von Doppelsalzen. Es war zu vermuten, dass diese Doppelsalze, ebenso wie der Karnallit, in verdünnten Lösungen vollständig zersetzt würden, sodafs die Löslichkeit des Calciumkarbonates in einer verdünnten Kochsalzlösung gleich der desselben in reinem Wasser sein würde. Auch bei dem Calciumbikarbonat müfste ein ähnliches Verhalten zu konstatieren sein. Da wir die Löslichkeit des letzten Salzes in kohlesäurehaltigem Wasser bei verschiedenen Partialdrucken ermittelt hatten, so führten wir eine Reihe Löslichkeitsbestimmungen desselben in mit Kohlensäure gesättigten verdünnten Lösungen aus. Und zwar gaben wir unserer Kochsalzlösung eine Stärke, wie sie oft bei Mineralwasser angetroffen wird. Die Lösung enthielt ca. 5 g Kochsalz im Liter, sie war also ungefähr $^1/_{10}$-norm. Diese verdünnte Kochsalzlösung wurde mit Kalkmilch versetzt, Kohlensäure eingeleitet und, nach der Sättigung, wie bei den vorigen Versuchen, filtriert und analysiert. Die Lösung besafs während der ganzen Dauer der Untersuchung eine Temperatur von 15° C. Da die Versuche alle, wie bei Calciumbikarbonat ausgeführt wurden, so unterlassen wir hier die Schilderung derselben und geben nur eine tabellarische Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Tabelle V.

100 ccm Gas enthalten				100 ccm Lösung						
ccm Kohlensäure b, t	beim Barometerstand b	und der Temperatur t	ccm Kohlensäure 0 u. 76	verbrauchen ccm $^1/_{10}$-norm. HCl	entsprechend mg $CaCO_3$	entsprechend mg geb. CO_2	geben ccm Kohlensäure	beim Barometerstand b	und der Temperatur t	mg Gesamtkohlensäure
18.90	733.0	14.5°	16.95	26.96	134.8	59.3	142.3	733.0	14.3°	251.1
12.66	729.5	11.5°	11.47	26.45	132.3	58.2	129.8	724.2	14.3°	226.5
6.76	723.4	11.5°	6.07	18.41	92.1	40.5	59.9	723.8	13.7°	104.5
3.51	730.0	13.4°	3.16	14.60	73.0	32.1	43.0	731.0	13.0°	77.7
0.56	719.6	13.2°	0.50	9.12	45.6	20.1	24.6	721.6	14.2°	42.8
0.46	728.0	12.3°	0.41	6.05	30.3	13.3	14.97	728.7	12.5°	26.5
—	—	—	—	4.31	21.6	9.5	9.81	724.3	11.1°	17.4
—	—	—	—	4.16	20.8	9.2	9.97	727.8	11.2°	17.7
—	—	—	—	4.06	20.3	8.9	9.72	728.0	11.4°	17.3
—	—	—	—	4.10	20.5	9.0	9.84	728.5	11.1°	17.6

Tabelle VI.

% Kohlensäure im Gas bei 0 u. 76	mm Hg = Partialdruck	mg freie CO_2	mg Calciumbikarbonat	mg Calcium
16.95	128.8	132.5	218.4	53.9
11.47	87.2	110.1	214.3	52.9
6.07	46.1	23.5	149.2	36.8
3.16	24.0	13.5	118.3	29.2
0.50	3.8	2.7	73.9	18.2
0.41	3.4	0.3	49.0	12.1
—	—	—	34.9	8.6
—	—	—	33.7	8.3
—	—	—	32.9	8.1
—	—	—	33.2	8.2

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs die Löslichkeit des Calciumbikarbonates unter den obwaltenden Verhältnissen nur wenig beeinflufst ist. Die Löslichkeit in einer ca. $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung, frei von Kohlensäure, beträgt 0.3320 g pro Liter, während wir in reinem Wasser fast dieselbe Zahl: 0.3850 g fanden.

Kurvenbilder für Calciumbikarbonat in Kochsalzlösungen.

1. Die Löslichkeit als Funktion des Partialdruckes.

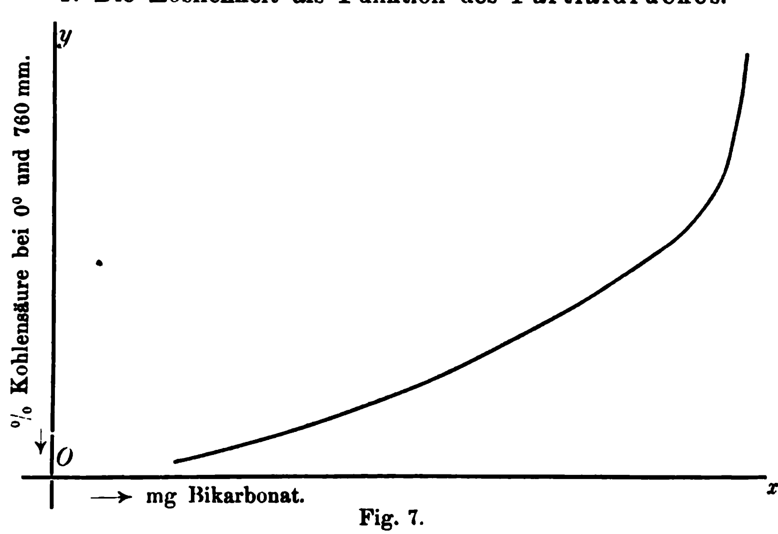


Fig. 7.

2. Die Löslichkeit als Funktion der in Wasser gelösten „freien“ Kohlensäure.

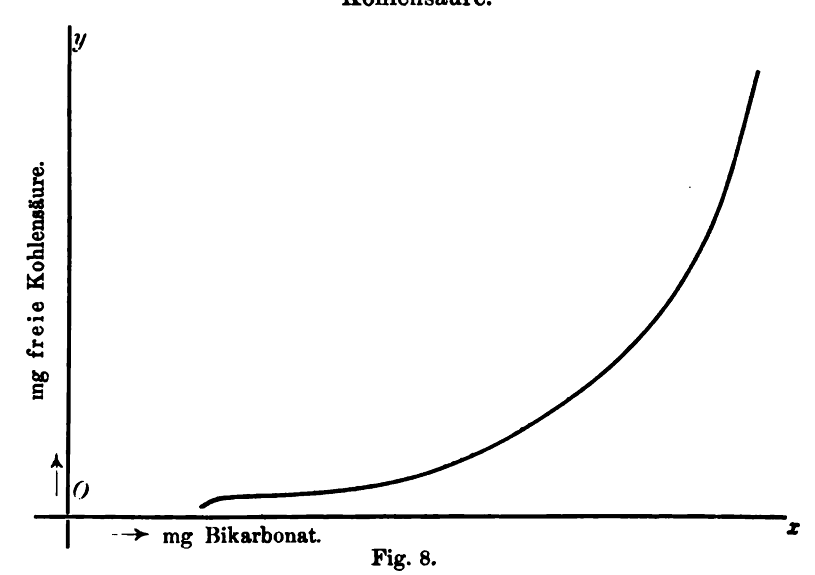


Fig. 8.

III. Magnesiumbikarbonat.

Herstellung der Lösung.

Im Prinzipe bietet die Darstellung nichts neues, sie fällt, ausgenommen das Ausgangsmaterial, ganz mit der von Calciumbikarbonat zusammen. Das Magnesiumoxyd des Handels: „Magnesia usta“ wird in kohlensäurehaltigem Wasser suspendiert und das entstehende Karbonat unter Schütteln zu Bikarbonat gelöst. Nach wochenlangem Stehen wird auf bereits angegebene Art filtriert und die Lösung im geschilderten Apparat 24 Stunden in dem Raum von konstanter Temperatur gelassen; man beginnt dann mit

Versuch 1.

Die Lösung befand sich unter dem Partialdruck der Kohlensäure = 1 Atmosphäre und wurde analog wie beim Calciumsalz analysiert.

Ohne Änderung des Partialdruckes blieb der Kohlensäure- und Magnesiumgehalt des Wassers absolut konstant.

a) Gesamtkohlensäure.

Verwandt wurden 92.67 ccm Wasser.

Gefunden nach 5—6maligem Auskochen	$CO_2 + H = 493.6$ ccm
Nach Absorption über Kalilauge . . .	$H = 43.7$ ccm
Die Differenz giebt Kohlensäure	$CO_2 = 449.9$ ccm

Gefunden beim Barometerstand $b = 717.6$ mm und der Temperatur $t = 12.1^\circ$ C.:

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhält man	399.1 ccm
Aus 100 ccm Wasser daher	430.7 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure	846.8

b) Das Magnesium, auch hier titrimetrisch ermittelt mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

100 ccm Wasser brauchen 165.37 ccm (exakt) $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.
Entsprechend 333.9 mg Magnesiumoxyd,
697.7 mg Magnesiumkarbonat mit
363.9 mg gebundener Kohlensäure und
1210.5 mg Magnesiumbikarbonat mit
727.8 mg Kohlensäure.

Versuch 2.

Genau wie bei Calciumbikarbonat verfahrend, wird der Partialdruck auf bekannte Art vermindert und nach Eintreten eines Gleich-

gewichtszustandes, den man auch hier gasanalytisch feststellt, die Reihe der Analysen begonnen.

a) Die Ermittelung des Partialdruckes geschieht gleichfalls durch Bestimmung der Kohlensäure im Apparat von HEMPEL.

Berechnung:

Nullpunkt = 2.9	Stand des Quecksilbers im Barometerrohr des Apparates	Temperatur	Barometerstand
Anfangsvolumen	83.8 mm	15.2° C.	718.1 mm
Volumen nach Absorption des CO_2	217.9 mm	15.2° C.	718.1 mm

Wassertension bei 15.2° C. = 12.9 mm.

Das Anfangsvolumen stand daher
unter dem Drucke: 718.1 − (80.4 + 12.9) = 625.8 mm,
Luft — CO_2 unter dem Drucke: 718.0 − (115.0 + 12.9) = 490.2 mm.

Daher ist

$$625.8 : 490.2 = 100 : x$$

$x = 78.30$ % Luft; folglich enthalten 100 ccm des analysierten Gases: 21.70 ccm Kohlensäure, dies giebt auf den Normalzustand reduziert 18.86 % und in Millimeter Quecksilber 143.3 mm Partialdruck.

b) Die Gesamtkohlensäure.

Angewandt wurden 63.58 ccm Wasser.

Gefunden nach 5—6maligem Auskochen $CO_2 + H = 339.8$ ccm
Nach Absorption über Kalilauge . . . $H = 41.8$ ccm

Die Differenz giebt Kohlensäure $CO_2 = 298.0$ ccm
Abgelesen bei einem Barometerstand $b = 723.5$ mm und der Temperatur $t = 14.8°$ C.
Durch Reduktion auf 0° und 760 mm erhält man 263.5 ccm
Aus 100 ccm Lösung . . . . 414.4 ccm

Entsprechend mg Gesamtkohlensäure 814.4

c) Das Magnesium, ermittelt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

100 ccm Lösung verbrauchten 165.37 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

Entsprechend: 333.9 mg Magnesiumoxyd,
697.7 mg Magnesiumkarbonat mit
363.9 mg gebundener Kohlensäure und
1210.5 mg Magnesiumbikarbonat mit
727.8 mg Kohlensäure.

Darnach enthalten 100 ccm Lösung bei einem Partialdruck von 143.3 mm Quecksilber, entsprechend bei 0° und 760 mm 18.86 % Kohlensäure:

Gesamtkohlensäure	814.4 mg
1210.5 mg Magnesiumbikarbonat mit 727.8 mg Kohlensäure	727.8 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	86.6 mg

Versuch 3.

Es wurde in der Partialdruckverminderung fortgefahren und bestimmt

a) Der Partialdruck.

Nullpunkt = 2.0	Stand des Quecksilbers im Barometerrohr des Apparates	Temperatur	Barometerstand
Anfangsvolumen	70.7 mm	17.5° C.	730.5 mm
Volumen nach der Absorption von Kohlensäure	102.7 mm	17.5° C.	730.5 mm

Wassertension bei 17.5° C. = 14.9 mm.

Das Anfangsvolumen stand

unter dem Druck = 730.5 − (14.9 + 68.7) = 646.9 mm

Luft—CO_2 unter dem Druck = 730.5 − (14.9 + 100.7) = 614.9 mm

Daher ist

$$646.9 : 614.9 = 100 : x$$

$x = 95.05$ % Luft, mithin enthalten 100 ccm Gas 4.95 ccm Kohlensäure; dies giebt auf 0° und 760 mm reduziert 4.45 % oder in mm Quecksilber 33.8.

b) Gesamtkohlensäure.

Angewandt wurden 62.19 ccm Lösung.

Diese ergaben nach 5—6maligem Auskochen	$CO_2 + H = 285.7$ ccm
Nach Absorption durch Kalilauge . . .	$H = 28.6$ ccm
Die Differenz giebt Kohlensäure	$CO_2 = 257.1$ ccm

Abgelesen beim Barometerstand $b = 730.2$ mm und der Temperatur $t = 12.9°$ C.

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhält man	231.3 ccm
Aus 100 ccm Lösung	371.9 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure	731.3

c) Die Bestimmung des Magnesiums mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure ergab genau dieselben Werte, wie bei Versuch 1 und 2.

Daher enthalten 100 ccm Lösung bei einem Partialdruck von 33.8 mm Quecksilber, entsprechend 4.45 % CO_2 bei 0° und 760 mm.

Gesamtkohlensäure	731.3 mg
1210.5 mg Magnesiumbikarbonat mit Kohlensäure	727.8 mg
Die Differenz giebt die freie Kohlensäure	3.5 mg

Versuch 4.

Nach einer sehr vorsichtig vorgenommenen Partialdruckverminderung ergaben die Analysen:

a) Den Partialdruck.

100 ccm des Gases enthalten beim herrschenden Barometerstand $b = 728.4$ mm und gegebener Temperatur $t = 18.5^0$ C. 1.76 ccm Kohlensäure; dies giebt auf den Normalstandzustand reduziert: 1.54 % CO_2 oder 11.7 mm Quecksilber.

b) Die Gesamtkohlensäure.

Angewandt wurden 62.19 ccm Lösung.

Diese gaben nach 4—5maligem Auskochen	$CO_2 + H = 285.2$ ccm
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	$H = 42.0$ ccm
Die Differenz giebt Kohlensäure	$CO_2 = 243.2$ ccm

Abgelesen bei $b = 728.4$ mm und $t = 1.37^0$ C.

Auf 0° und 760 mm reduziert, erhält man . .	217.63 ccm
Aus 100 ccm der Lösung	349.9 ccm
Entsprechend mg Kohlensäure	687.5

c) Das Magnesium, bestimmt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

100 ccm verbrauchten 165.37 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, entsprechend:
333.9 mg Magnesiumoxyd,
oder 697.7 mg Magnesiumkarbonat mit 363.9 mg Kohlensäure,
oder 1219.3 mg Magnesiumbikarbonat mit 727.8 mg Kohlensäure.

Da aber die Gesamtkohlensäure nur 687.5 mg beträgt, so ist es evident, dafs das Magnesium nur zum Teil als Bikarbonat in der Lösung vorhanden sein kann.

Die Menge des Bikarbonats findet man wie folgt: Man zieht von der Gesamtkohlensäure (687.5 mg) die aus der Titration mit Salzsäure ermittelte gebundene Kohlensäure (363.9 mg) ab, und erhält die halbgebundene Kohlensäure: $687.5 - 363.9 = 323.6$ mg; aus der doppelten Menge berechnet sich der Gehalt der Lösung an Bikarkonat zu 1076.6 mg mit 647.2 mg Kohlensäure. Zieht man die Bikarbonatkohlensäure von der Gesamtkohlensäure ab, so bleiben 40.3 mg Karbonatkohlensäure übrig, entsprechend 77.3 mg Karbonat.

100 ccm Lösung enthalten daher, unter dem Partialdruck von 11.7 mm, entsprechend 1.54 % Kohlensäure bei 0° und 760 mm:

Magnesiumbikarbonat	= 1076.6 mg	mit	647.2 mg	Kohlensäure.
Magnesiumkarbonat	= 77.3 mg	mit	40.3 mg	„
	Gesamtkohlensäure	=	687.5 mg.	

Versuch 5

ergiebt bei Ausrechnung nach gleichem Schema, dafs 100 ccm Lösung, bei einem Partialdruck von 10.3 mm Quecksilber, entsprechend bei 0° und 760 mm 1.35 % Kohlensäure, enthalten:

Gesamtkohlensäure	498.5 mg
762.9 mg Magnesiumbikarbonat mit Kohlensäure .	458.6 mg
Die Differenz giebt Kohlensäure	39.9 mg

die in Magnesiumkarbonat umzurechnen sind.

Versuch 6

ergiebt in gleicher Weise, dafs 100 ccm der Lösung bei einem Partialdruck von 8.2 mm. bei 0° und 760 mm = 1.07 % Kohlensäure, enthalten:

Gesamtkohlensäure	399.9 mg
595.2 mg Magnesiumkarbonat mit Kohlensäure .	357.8 mg
Die Differenz ergiebt Kohlensäure	42.1 mg

welche als Magnesiumkarbonat anzunehmen sind u. s. w.

Die drei folgenden Versuche, bei dem Partialdruck = 0 ausgeführt, geben in ziemlich guter Übereinstimmung den Gehalt von 100 ccm Lösung zu:

Gesamtkohlensäure	155.2	152.5	153.6 mg
203.6, 195.4, 195.4 mg Magnesiumbikarbonat mit Kohlensäure .	122.6	120.4	120.2 mg
Die Differenz giebt Kohlensäure	32.6	32.1	33.4 mg

die in die Formel $MgCO_3$ umzurechnen sind.

Es folgt, wie bei Calciumbikarbonat, eine tabellarische Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Tabelle III.

100 ccm Gas enthalten				100 ccm Lösung								
ccm Kohlensäure	beim Barometerstand b	der Temperatur t	ccm Kohlensäure b. 0 u. 76	verbrauchen ccm $^{1}/_{10}$-n.HCl	entsprechend mg MgO	entsprechend $MgCO_3$ (Σ)	entsprechend mg gbd. CO_2	entsprechend mg hgb. CO_2	geben ccm Kohlensäure	beim Barometerstand b	der Temperatur t	entsprech. mg Gesamt-CO_2
21.54	718.1	15.2°	18.86	165.37	333.9	697.7	363.9	363.9	485.5	717.6	12.1°	846.8
6.30	723.9	18.5°	5.47	165.37	333.9	697.7	363.9	363.9	468.7	723.5	14.8°	814.4
4.95	730.5	17.5°	4.45	165.37	333.9	697.7	363.9	363.9	413.4	730.2	12.9°	731.3
1.76	728.4	18.5°	1.54	165.37	333.9	697.7	363.9	323.6	391.1	728.4	13.7°	687.5
1.54	729.9	18.7°	1.35	122.40	247.1	516.2	269.2	229.3	287.4	724.7	15.6°	498.5
1.24	724.8	19.5°	1.07	100.45	202.8	423.8	221.0	178.9	235.4	725.4	15.3°	399.9
0.72	724.5	19.5°	0.62	70.96	143.3	299.4	156.1	110.1	152.8	723.7	14.2°	266.2
0.70	722.3	20.5°	0.60	64.63	130.5	272.7	142.2	102.7	141.3	722.3	15.0°	244.9
0.38	727.0	18.0°	0.33	53.69	108.4	226.5	118.1	79.1	113.1	727.3	15.1°	197.2
0.24	727.5	20.0°	0.21	48.70	98.3	205.5	107.2	67.0	99.85	727.4	15.1°	174.2
0.17	729.0	20.0°	0.14	46.46	93.8	196.0	102.2	65.2	96.00	728.7	15.6°	167.4
0.04	726.3	20.0°	0.03	44.69	90.3	188.6	98.3	61.2	90.35	725.5	14.6°	159.5
—	—	—	—	43.97	88.8	185.5	96.8	61.1	91.02	722.0	14.6°	157.9
—	—	—	—	43.42	87.7	183.2	95.5	58.9	88.71	721.5	13.8°	154.4
—	—	—	—	42.60	86.1	180.0	93.9	61.3	89.35	725.4	15.4°	155.2
—	—	—	—	41.94	84.7	177.0	92.3	60.2	88.84	719.2	16.0°	152.5
—	—	—	—	42.69	85.9	179.3	93.5	60.1	88.42	725.7	15.6°	153.6

Tabelle IV.

% Kohlensäure bei 0 und 76	mm Hg = Partialdruck	mg freies CO_2	mg Magnesiumbikarbonat	mg Magnesiumkarbonat	mg Magnesium (Σ)
18.86	143.3	119.0	1210.5	—	201.6
5.47	41.6	36.6	1210.5	—	201.6
4.45	33.8	3.5	1210.5	—	201.6
1.54	11.7	—	1076.6	77.3	201.6
1.35	10.3	—	762.9	76.5	149.2
1.07	8.2	—	595.2	80.7	122.4
0.62	4.7	—	366.3	70.1	86.5
0.60	4.6	—	341.7	75.8	78.8
0.33	2.5	—	263.2	74.8	65.5
0.21	1.6	—	222.9	77.1	59.4
0.14	1.1	—	216.9	71.0	56.6
0.03	0.3	—	203.6	71.1	54.5
—	—	—	203.3	68.5	53.6
—	—	—	196.0	70.2	52.9
—	—	—	203.6	62.5	52.0
—	—	—	195.4	61.6	51.1
—	—	—	195.4	64.1	51.8

Kurvenbilder für Magnesiumbikarbonat.

1. Die Löslichkeit des Bikarbonats als Funktion des Partialdruckes.

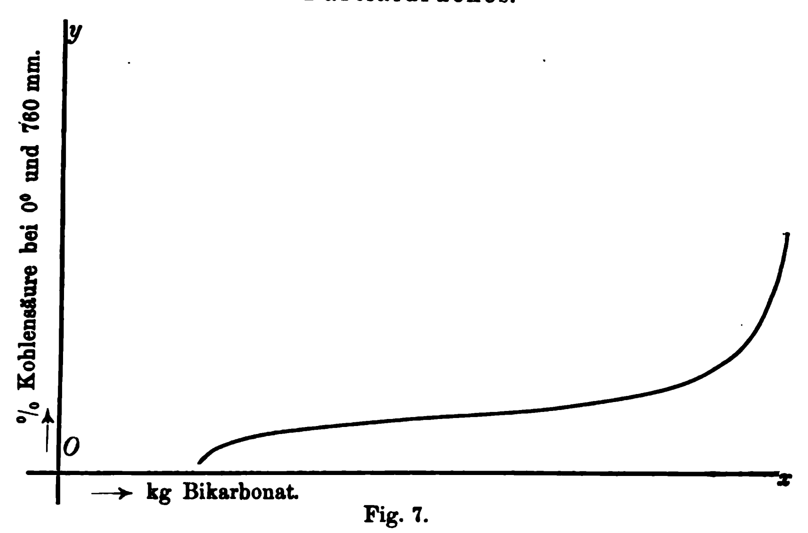


Fig. 7.

2. Die Schwankungen in der Löslichkeit des Magnesiumkarbonats.

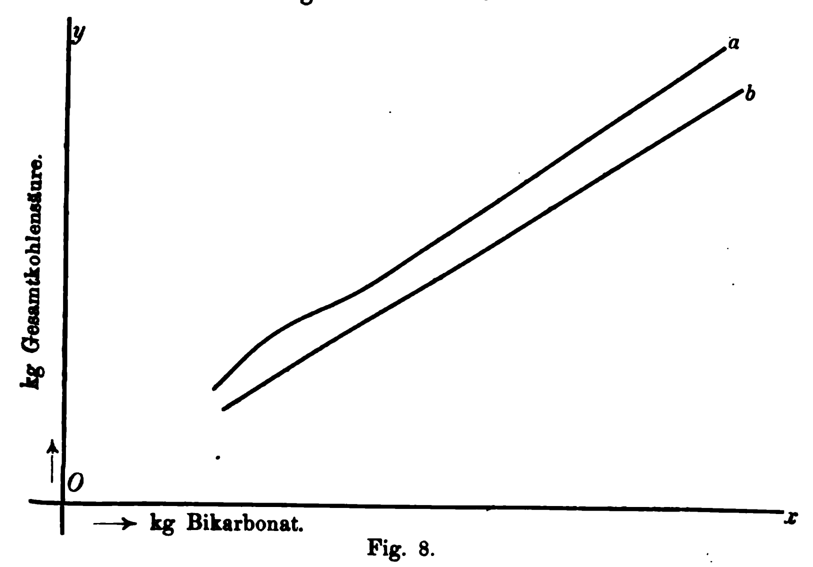


Fig. 8.

Das Ergebnis der Versuche ist kurz zusammengefafst das folgende:

Magnesiumbikarbonat existiert nicht ohne grofsen Überschufs an freier, in Wasser gelöster Kohlensäure (siehe Versuch 4), der dazu nötige Partialdruck liegt zwischen 4 und 2 % Kohlensäure. Sinkt aber der Partialdruck noch weiter, so verliert die Lösung die ganze Menge der freien — nebst einem Teil der halbgebundenen Kohlensäure, und enthält somit ein Gemisch von Karbonat und Bikarbonat.

(Kurvenbilder siehe S. 201.)

Bei einem Partialdruck von 0 mm liegt ein Gemenge von Karbonat und Bikarbonat vor und zwar bei mittlerem Barometerstand und 15° C.:

0.6410 g Magnesiumkarbonat und
1.9540 g Magnesiumbikarbonat im Liter.

Die Litteraturangaben über die Löslichkeit des Magnesiumbikarbonats sind äufserst spärlich. Cossa,[1] und besonders Kippenberger[2] nehmen die Existenz des Magnesiumbikarbonats an. G. Merkel giebt die Löslichkeit des Karbonats[3] in kohlensäurehaltigem Wasser bei verschiedenen Atmosphären an.

IV. Das Natriumbikarbonat.

Im Anschlufs an die vorstehenden Versuche wurde noch das Natriumbikarbonat auf seine Beständigkeit in verdünnter Lösung geprüft. Küster[4] zeigte in seiner interessanten Arbeit über die Bestimmung von Natriumbikarbonat neben Natriumkarbonat, dafs ersteres bei mittleren Temperaturen merklich hydrolytisch gespalten werde, was er daran erkannte, dafs eine wässrige Lösung von Natriumbikarbonat Phenolphtalein rötet. Beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° verschwand die Rötung völlig, ein Beweis, dafs die Hydrolyse gänzlich aufgehoben war. Nun macht man häufig die Beobachtung, dafs Lösungen von Natriumbikarbonat, wie sie in der Titriranalyse verwendet werden, nach längerem Stehen in verschlossenen Flaschen von Schott'schem Glase, Phenolphtalein röten,

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1869**, 697 und *Jahresber.* **1869**, 1242.
[2] *Z. anorg. Chem.* **6**, 177.
[3] *Jahresber.* **1869**, 1242.
[4] l. c.

und dafs beim Abkühlen auf Nullgrad, die Rötung wohl geringer wird, aber nicht gänzlich verschwindet, woraus man schliefsen mufs, dafs das Bikarbonat nach und nach Kohlensäure abgiebt, und die Lösung allmählich immer reicher an Karbonat wird.

Die nachstehenden Versuche, die wir in aller Kürze angeben, bestätigen dies.

Zur Herstellung der Versuchslösung wurde eine mässig konz. Sodalösung mit Phenolphtalein versetzt, und Kohlensäure bis zur völligen Entfärbung eingeleitet, hierauf die Lösung mit Wasser so verdünnt, bis sie ca. $^1/_{10}$-norm. wurde, und dann der Bikarbonatgehalt durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, und der Gesamtkohlensäuregehalt gasvolumetrisch ermittelt. Hierauf wurde Luft durch die Flüssigkeit geleitet um den freien Kohlensäuregehalt, event. den Gehalt an halbgebnndener Kohlensäure zu vermindern, und dann wiederum der Gehalt der Lösung an Bikarbonat und Gesamtkohlensäure bestimmt u. s. w. Ebenso wurde jedesmal der Partialdruck der Kohlensäure ermittelt durch Analyse des überstehenden Gases.

Versuch 1.

Ohne die Lösung bei dem Partialdruck von 1 Atmosphäre zu untersuchen, wurde letzterer sofort verringert, und zwar ergab sich, dafs, bei einem Partialdruck von 29.7 mm, entsprechend 3.90 % Kohlensäure,

100 ccm der Lösung enthalten:

Gesamtkohlensäure	751.7 mg
1067.0 mg Natriumbikarbonat mit Kohlensäure . .	733.0 mg
Die Differenz giebt freie Kohlensäure	18.7 mg

Versuch 2.

Bei einem Partialdruck von 19.5 mm, entsprechend 2.57 % Kohlensäure, enthalten

100 ccm der Lösung:

Gesamtkohlensäure	741.9 mg
1067.0 mg Natriumbikarbonat mit Kohlensäure . .	733.0 mg
Die Differenz ist freie Kohlensäure	8.9 mg

Versuch 3.

Bei dem Partialdruck von 16.5 mm, entsprechend 2.16 % Kohlensäure, enthalten

100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	739.8 mg
1067.0 mg Natriumbikarbonat mit Kohlensäure . .	733.0 mg
Die Differenz ist freie Kohlensäure	6.8 mg

Versuch 4.

Bei dem Partialdruck von 14.9 mm, entsprechend 1.96 % Kohlensäure, enthalten

100 ccm Lösung:

Gesamtkohlensäure	730.3 mg
1059.0 mg Natriumbikarbonat mit Kohlensäure . .	727.6 mg
Die Differenz giebt Kohlensäure	2.7 mg
welche zu Natriumkarbonat zu rechnen ist =	6.6 mg

Es ist also hiermit erwiesen, dafs bei längerem Stehen Lösungen von Natriumbikarbonat sich merklich zersetzen.

Die Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

1. Calciumbikarbonat besteht als solches in wässeriger Lösung; seine Löslichkeit beträgt im Liter bei 15° C. und mittlerem Barometerstand: 0.3850 g.

2. Magnesiumbikarbonat besteht in Lösung nicht ohne Anwesenheit von freier Kohlensäure; bei einem Partialdruck von Null hat man ein Gemisch von Bikarbonat und Karbonat, dies enthält, bei 15° C. und dem mittleren Barometerstand, im Liter 1.9540 g Bikarbonat und 0.7156 g Karbonat.

3. Die Löslichkeit des Calciumbikarbonats wird durch verdünnte Kochsalzlösungen (ca. $^1/_{10}$-normal) nicht wesentlich beeinträchtigt.

Zürich, Chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums, Analytische Abteil.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1898.

Über die Anwesenheit von Tellur in den Eruptionsprodukten der Insel Vulcano (Lipari).

Von

ALFONSO COSSA.[1]

(Briefliche Mitteilung.)

In einer am 2. Dezember 1877 der Accademia dei Lincei[2] vorgelegten Abhandlung teilte ich das Resultat der von mir ausgeführten Untersuchungen mit, betreffs der aluminiumhaltigen Konkretionen, welche in grofser Menge an den inneren Wänden des Kraters von Vulcano haften. Ich zeigte damals, dafs in diesen Ausscheidungen das Kaliumaluminat mit wechselnden Mengen von Thallium-, Caesium- und Rubidiumaluminat vermengt ist.

Im Jahre 1882, bei der Untersuchung der stalaktitischen Ausscheidungen, welche an genanntem Ort Bruchstücke von Trachyt und zersetzten Laven verkitten, fand ich in grofser Menge das Kaliumfluorsilikat vor und beschrieb dasselbe unter dem Namen Hieratit als eine neue Mineralspezies. Dieses Mineral kommt mit den oben erwähnten Aluminaten, aufserdem aber noch mit Borsäure, Chlorammonium, Glauberit und mit wasserlöslichen Verbindungen von Arsen, Eisen, Kupfer, Zinn und Wismut vereint vor.

Im Sommer 1897 nahm ich die Untersuchungen des vor zwanzig Jahren gesammelten Materials wieder auf, mit der Absicht, die hauptsächlichen wasserunlöslichen Bestandteile der stalaktitischen Ausscheidungen festzustellen. Das zuerst mit Wasser vollständig ausgelaugte Material wurde zur Entfernung des vorhandenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, sodann wiederholt mit warmer verdünnter HNO_3 (2:1 Vol.) behandelt. Durch andauerndes Einleiten von H_2S in die salpetersaure Lösung fiel eine

[1] Ins Deutsche übertragen von CH. L. BELLERIO.

[2] *Mem. della R. Acc. dei Lincei* [IIIa] 2. *Zeitschr. Krystallogr.* 2, 509. *Jahresber.* 1878, 1225.

verhältnismäfsig grofse Menge Arsensulfür, mit metallischen Sulfiden gemengt, aus, die ich von ersterem mittels NH_3 trennte. In diesen Sulfiden fand ich eine Substanz, deren Eigenschaften von denjenigen der früher in den Produkten der Insel Vulcano gefundenen Metalle abwichen. Durch eine sorgfältig ausgeführte Analyse überzeugte ich mich, dafs diese Substanz Tellur war und konnte dessen Anwesenheit durch die MÜLLER'sche Reaktion konstatieren, durch das Verhalten gegen KCN und durch Spektralanalyse.

Aus 3 kg Material konnte ich, mit Überwindung mancher Schwierigkeiten, etwas mehr als 2 g reinen Tellurs isolieren. Dieses Element findet sich auf der Insel Vulcano dennoch in gröfseren Mengen als das Selen, welches fast ausschliefslich in den meistens aus Schwefel bestehenden Stalaktiten vorkommt.

Zweck dieser Mitteilung ist nicht blofs die interessante Thatsache, das Vorkommen von Tellur in italienischen Mineralien zur Kenntnis zu bringen,[1] sondern auch die Mineralchemiker auf die Produkte des Kraters von Vulcano aufmerksam zu machen. Dieselben unterscheiden sich von anderen vulkanischen Produkten durch die Menge Fluor, welche sie enthalten, bieten also reichliches Material zu weiteren Untersuchungen.

[1] Die Entdeckung des Tellurs auf der Insel Vulcano wurde in der *Rassegna Mineraria* (Nr. 17) am 11. Dezember 1897 mitgeteilt.

Turin, 4. März 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1898.

Über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Haloïddoppelsalze.

Von

N. S. Kurnakow.

Mit 1 Figur im Text.

Die Untersuchung isomerer Formen ist eines der wichtigsten Mittel zur Bestimmung der Konstitution chemischer Verbindungen. Aus dem Studium der Isomerieerscheinungen erwuchs das kolossale Gebäude der gegenwärtigen organischen Chemie und man mufs vermuten, dafs auch die Erkenntnis der inneren Konstitution anorganischer Stoffe denselben Weg gehen wird.

Aus der Zahl der anorganischen Verbindungen sind die isomeren Derivate der komplexen Ammoniakmetallsalze, dank ihrer charakteristischen Eigenschaften und ihrer verhältnismäfsig grofsen Beständigkeit, der experimentellen Forschung am meisten zugänglich.

Von besonderem Interesse, hinsichtlich der Natur der Doppelsalze, sind die isomeren Verbindungen vom Typus

$$MCl_2.M_1Cl_2.4NH_3,$$

in denen die Isomerie durch die verschiedene Verteilung des Ammoniaks im Molekül des Doppelsalzes bedingt wird. Bei der Einwirkung von Platodiammoniumchlorid $PtCl_2.4NH_3$ auf Lösungen von Chlorverbindungen MCl_2 erhielt Buckton[1] Doppelsalze von der Zusammensetzung $(PtCl_2.4NH_3)$. MCl_2, wo $M = Cu$, Zn, Cd, Hg und Pb.

Isomer mit diesen Salzen sind die Chloroplatinite komplexer Basen, welche bei der Einwirkung von K_2PtCl_4 auf ammoniakalische Lösungen der Chloride von Kupfer, Zink, Cadmium und Nickel entstehen, und die Zusammensetzung $(MCl_2.4NH_3)\,PtCl_2$ haben (Thomsen).[2]

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* (1852) 84, 270.

[2] Thomsen, *Översigt over det kg. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1867*, S. 225; Gmelin-Kraut, *Handbuch der Chemie* 3, 1196 und 1211.

Wenn nun in den Verbindungen von BUCKTON das Ammoniak vorzugsweise unter dem Einflufs von $PtCl_2$ steht, so mufs es in THOMSEN's Salzen, nach ihrer Bildungsweise zu urteilen, mit dem anderen Metallchlorid verbunden sein. Eine derartige Vorstellung über die Konstitution der beiden isomeren Reihen der Doppelsalze wird von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Salze bestätigt. BUCKTON's Salze enthalten z. B. den Komplex $PtCl_2.4NH_3$, der von Säuren nicht angegriffen wird, und werden auch von Salzsäure nicht zersetzt, lösen sich aber in Ammoniak, während THOMSEN's Salze $(M.Cl_2.4NH_3)PtCl_2$ von Säuren leicht zersetzt werden, in Ammoniak aber kaum löslich sind.

In der vorliegenden Untersuchung beabsichtige ich den Zusammenhang zwischen der Farbe und der Konstitution der genannten Verbindungen zu zeigen.

Die Färbungen verschiedener Isomeren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Typus: $MCl_2(PtCl_2.4NH_3)$	Farbe	Typus: $(MCl_2.4NH_3).PtCl_2$	Farbe
$CuCl_2(PtCl_2.4NH_3)$	braungelb	$(CuCl_2.4NH_3).PtCl_2$	violettrot
$ZnCl_2(PtCl_2.4NH_3)$	farblos	$(ZnCl_2.4NH_3).PtCl_2$	rotgelb
$CdCl_2(PtCl_2.4NH_3)$	„	$(CdCl_2.4NH_3).PtCl_2$	rot
$HgCl_2(PtCl_2.4NH_3)$	„	—	—
—	—	$(2AgCl.4NH_3).PtCl_2$	rosa

Trotz des zufälligen Charakters dieser Angaben tritt doch der Unterschied in der Färbung der Isomeren ganz deutlich hervor. THOMSEN's Salze zeichnen sich durch ihre rote Färbung aus, welche überhaupt den Chloroplatiniten eigen ist, wie aus ihrer allgemeinen Formel

$$PtCl_2.R''Cl_2 = PtCl_4R'' \quad (\text{wobei } R'' = [M''.4NH_3])$$

zu ersehen ist. Die Färbung der BUCKTON'schen Verbindungen

$$M''Cl_2.R''Cl_2 = M''Cl_4R'', \text{ wobei } R'' = Pt.4NH_3$$

wird durch die Farbe der entsprechenden wasserfreien Metallchloride ($CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$) bestimmt, oder richtiger, durch die Nüance der analog konstruierten wasserfreien Doppelsalze, z. B.

Die Kupferverbindung $(CuCl_2.4NH_3)PtCl_2$ war früher noch von MILLON und COMMAILLE durch Behandlung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung mit Platinochlorwasserstoffsäure erhalten worden (*Compt. rend.* [1863] 57, 822).

$\{ZnCl_4(Pt.4NH_3)$ — farblos, $\{CuCl_4(Pt.4NH_3)$ — braungelb.
$\{ZnCl_4K_2$ — „ $\{CuCl_4R_2$, — $R = Cs$, $N(CH_3)_4$ — gelb und braungelb.[1]

Von derselben Farbe ist auch die dem Kupferplatinsalze von BUCKTON entsprechende Palladiumverbindung, welche ich durch Zusammengiefsen konz. Lösungen von $CuCl_2$ und $PtCl_2.4NH^3$ erhielt; das Doppelsalz $(PdCl_2.4NH_3)CuCl_2$ scheidet sich dabei in glänzenden vierseitigen dunkelgelben Tafeln aus, welche durch überschüssiges Wasser und Salzsäure zersetzt werden.

0.2096 g wurden mit Soda geschmolzen und gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.0794 g Cl.

Berechnet für $(PdCl_2.4NH_3)CuCl_2$:	Gefunden:
Cl = 37.40 %	37.88 %

Die Beziehungen zwischen den Farbenüancen und der Konstitution der in Rede stehenden Salze können näher definiert werden, wenn man einige Regelmässigkeiten in den Färbungen chemischer Verbindungen in Betracht zieht.

Vor einigen Jahren hat SCHÜTZE,[2] von einer empirischen Regel NIETZKI's ausgehend, den Zusammenhang zwischen der „Vertiefung" und der „Erhöhung" des Farbentons und dem Eintritt verschiedener Gruppen in das Molekül des Farbstoffs gezeigt. Eine Vertiefung des Farbentons nannte er eine Verschiebung der Farbentöne und der entsprechenden Absorptionsstreifen vom violetten zum roten Teile des Spektrums. Sehr viele farblosen Stoffe zeigen Absorptionsstreifen im ultravioletten Teile des Spektrums; beim Eintritt von bathochromen Gruppen, d. h. von Gruppen, welche den Farbton vertiefen, werden diese Absorptionsbanden zuerst in den violetten, dann nacheinander in den blauen, grünen etc. Teil des Spektrums verschoben. Dabei bekommt die ursprüngliche Substanz zuerst eine rote, darauf eine grünlichgelbe, gelbe, orangerote etc. Farbe, nimmt folglich die zu den absorbirten Strahlen complementäre Farbe an.

Der Erhöhung des Farbentons entspricht eine Verschiebung der Absorptionsbanden und Farbenänderung in der umgekehrten Richtung, d. h. zum violetten Teile des Spektrums. Hierher gehören Farbenänderungen infolge der Addition von Wasser, von Ammoniak,

---

[1] WELLS und DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 302 (Cs_2CuCl_4); TOPSOË, *Groth's Zeitschr. Krystallogr.* 8, 246; *Wien. Akad. Ber.* (1876) 73, 94 (Ammoniumdoppelsalze $CuCl_4(NR_4)_2$).

[2] SCHÜTZE, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 109.

von dessen Derivaten und dgl. Substanzen an wasserfreie Salze, bei Reaktionen vom Hydratationstypus.

Zur Bestätigung dieser Regelmäfsigkeit will ich nur einige charakteristische Beispiele aus dem Gebiet der komplexen Salze anführen:

$PdCl_2$ rotbraun	$PdCl_2.2NH_3$ gelb	$PdCl_2.4NH_3$ farblos
$CoCl_2.4NH_3$ grün	$CoCl_2.4NH_3.H_2O$ violettrot	$CoCl_2.4NH_3.2H_2O$ rot
$CoCl_3.4NH_3$ grün (Praseosalz)	$CoCl_3.5NH_3$ scharlachrot (Purpureosalz)	$CoCl_3.6NH_3$ gelb (Luteosalz)

Die letzte Reihe ist besonders charakteristisch, da sie anschaulich zeigt, dafs die historisch entstandenen Benennungen der wichtigsten Ammoniakkobaltsalze die Erhöhung des Farbentons bei successiver Bindung von Ammoniakmolekülen angeben. Eine interessante Regelmäfsigkeit in den Änderungen des Farbentons läfst sich auch bei der Hydratation des Dichrosalzes $CoCl_3.3NH_3.H_2O$ in gelöstem Zustande beobachten, denn man kann dabei nach einander alle Erhöhungsphasen, von der grünen Farbe bis zur violettroten und rosa, wahrnehmen.[1]

Bei der Bildung von Doppelsalzen beobachten wir gewöhnlich eine Addition der Farben der einzelnen Komponenten; constitutive Farbenänderungen, wenigstens in der Gruppe der Haloïdsalze, sind verhältnismäfsig schwach ausgedrückt. Beinahe in allen diesen Fällen tritt eine Vertiefung des Farbentons ein.

Die additiven Farbenänderungen lassen sich unter anderem an Buckton's Salzen von der Formel $MCl_2(PtCl_2.4NH_3)$ beobachten und bestimmen auch den violetten Farbenton der Kupferverbindung von Millon-Thomsen $(CuCl_2.4NH_3).PtCl_2$, bei welcher eine Addition der Farben der Komponenten — der grünen Farbe von $CuCl_2.4NH_3$ und der roten Farbe der Chloroplatinite — stattfindet.

Wie oben bemerkt worden ist, sind die constitutiven Farbenänderungen in den Doppelsalzen nicht scharf ausgedrückt. Als Beispiel einer Farbenvertiefung kann die Bildung folgender gelber Salze aus farblosen Komponenten dienen:[2]

[1] Fr. Rose, „Untersuchungen über ammon. Kobaltverbindungen" (1871), S. 42; Werner, *Z. anorg. Chem.* 8, 161.

[2] Alle Fälle (aufser FeF_4Na_2), welche Schütze zur Bestätigung der Vertiefung des Farbentons bei der Bildung von Doppelsalzen anführt, entsprechen

$HgBr_2.RBr$, R=K, Cs (Löwig, Wells[1]);
$\beta PbBr_2.CsBr$ (Wells);
$(MCl_3)_2(RCl)_3$, R=Rb, Cs; M=As, Sb;
$(SbBr_3)_2(RbBr_2)_3$;
$(AsBr_3)_2(RBr)_3$, R=Rb, Cs (Wheeler[2])

Eine Vertiefung des Farbentons (aus Braun in Dunkelrot) wird bei der Bildung der Doppelverbindungen von $CuBr_2$ mit KBr und HBr[3]) beobachtet; analoge Beziehungen sind augenscheinlich auch den Alkalichlorplatiniten eigen, bei denen das braune $PtCl_2$ rote oder gelblichrote Salze $PtCl_4R'_2$ und $PtCl_4R''$ giebt. Zu letzteren gehören auch die Chloroplatinite von Thomsen ($R''=Zn.4NH_3$, $Cd.4NH_3$).

Der Unterschied in der Farbe der Salze, welche zu den beiden oben erwähnten isomeren Gruppen gehören, beweist deutlich den Einfluſs, welchen die Verteilung des Ammoniaks auf die Farbe dieser Verbindungen ausübt, und kann seinerseits als ein anschauliches Mittel dienen zur Bestätigung ihrer Konstitution, welche aus der Bildungsweise und den chemischen Umwandlungen hervorgeht.

Indem wir nun die Lage des Ammoniaks bei verschiedenen Metallchloriden im komplexen Molekül ändern, haben wir die Möglichkeit, auf Grund der erwähnten Regeln, die Farbe der entstehenden Doppelsalze im voraus zu bestimmen. Um diese Folgerungen mit mehr Sicherheit auf experimentellem Wege zu begründen, habe ich zunächst eine Untersuchung von Kobaltverbindungen unternommen und darauf Kupfersalze und dgl. in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von mir erhaltenen Substanzen sind so charakteristisch, daſs sie keinen Zweifel an der Existenz von zwei scharf definierten Typen von Haloïddoppelsalzen

$$\text{I. } (MX_2.nA)M_1X_2 \text{ und}$$
$$\text{II. } MX_2(M_1X_2.nA)$$

lassen, welche sich durch eine verschiedene Lage von A im Molekül unterscheiden (wobei A gleich NH_3, C_5H_5N, $C_2H_4(NH_2)_2$, H_2O ist).

In Bezug auf das Metall M kann die Farbe der Verbindungen vom Typus I als normal bezeichnet werden, da die normale Farbe

Hydratsalzen, und die Farbenänderung kann deshalb auch auf andere Weise erklärt werden, — nämlich als das Resultat einer anderen Verteilung des Wassers im Molekül des Doppelsalzes.

[1] Wells, *Z. anorg. Chem.* 2, 402 und 4, 128.

[2] Wheeler, *Z. anorg. Chem.* 4, 451 und 5, 253.

[3] Sabatier, *Bull. Soc. Chim.* (1897) 11—12, 676.

der Komponente $MCl_2.nA$ zugleich auch eine der Farbenkomponenten des Doppelsalzes ist; die Verbindungen vom Typus II sind in Bezug auf das Metall M im Gegenteil anomal gefärbt, weil wir dabei die Farbe der Komponente MCl_2 in ihrem wasserfreiem Zustande beobachten.

Analog den Chloroplatiniten und Chloropalliditen schlage ich vor, diese Doppelsalze Chlorometallite der entsprechenden zusammengesetzten Basen zu nennen; die Verbindungen

$CuCl_2(PtCl_2.4NH_3)$ und
$CoCl_2(PtCl_2.4NH_3)$

können z. B. Chlorocuprit und Chlorokobaltit vom Platodiamin, oder Platodiaminchlorocuprit und Platodiaminchlorokobaltit genannt werden.

Die dem Kupferoxydul (Cuprosum) entsprechenden Doppelsalze, z. B. $CuCl.2KCl$ und $CuCl.(PtCl_2.4NH_3)$ bekommen in diesem Falle den Namen Bikaliumchlorocuprosit und Platodiamincuprosit. In derselben Weise müfste auch die Nomenklatur der Doppelsalze anderer Metalle ausgearbeitet werden.

Aufser den beiden oben erwähnten Grenztypen mufs man noch einen dritten, untermediären Typus von Doppelsalzen $(MCl_2.mA)(M_1Cl_2.m_1A)$ oder überhaupt $(MXn.mA)(M_1Xn_1.mA)$ unterscheiden, in denen folglich die Radikale A zwischen den Haloïdmetallen MXn und M_1Xn, verteilt sind. Aus der Zahl der Aminverbindungen gehören zu diesem Zwischentypus unzweifelhaft die Doppelsalze, welche den niederen Typen der zusammengesetzten Metallbasen entsprechen, z. B. die von A. Cossa[1] entdeckten interessanten Derivate des Plato- und Platinsemiaminchlorids $(PtCl_2.A)_2(PtCl_2.4A)$ und $(PtCl_4A)_2(PtCl_2.4A)$.

In der vorliegenden Abhandlung will ich die wichtigsten Verbindungen der beiden ersten Typen besprechen.

I. Chlorokobaltite, $CoCl_2(PtCl_2.4A)$.[2]

Der scharfe Unterschied in der Farbe des wasserfreien Kobaltchlorids und der Produkte, welche durch Addition an ihm von Wasser und Ammoniak entstehen, tritt auch in den entsprechenden Doppelsalzen

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 2503; *Z. anorg. Chem.* **2**, 182 und **14**, 367.

[2] Eine vorläufige Mitteilung über die Farbe der Verbindungen $(PtCl_2.4NH_3)RCl_2$ ist in der chemischen Sektion der IX. russischen Naturforscher- und Ärzteversammlung im Jahre 1894 in Moskau gemacht worden (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **26**, 10).

deutlich hervor. Indem ich $CoCl_2$ mit farblosen Ammonium-, Pyridin- und Äthylendiaminsalzen vom Typus $PtCl_2.4A$ vereinigte, gelang es mir eine Reihe von Salzen von der Formel $CoCl_2(PtCl_2.4A)$ darzustellen, welche die blaue Farbe des $CoCl_2$ hatten, — was auch nach der Regel von der Addition der Farbentöne zu erwarten war.

1. $CoCl_2(PtCl_2.4NH_3)$. Zur Bereitung dieses Salzes wird in eine überschüssige, siedende, beinahe gesättigte Lösung von $CoCl_2.6H_2O$ allmählich fein zerriebenes Platodiaminchlorid eingetragen; letzteres geht zunächst in Lösung über, darauf beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der aus durchsichtigen blauen rhomboïdalen Täfelchen besteht. Um eine gröfsere Abscheidung dieser Krystalle zu bewirken, wird die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade ein wenig konzentriert oder in heifsem Zustande mit konzentrierter Salzsäure, in der das blaue Salz sehr wenig löslich ist, versetzt. Beim Abkühlen der Lösung wird der ursprünglich entstandene Niederschlag zum Teil wieder gelöst. Zur Analyse wurde die Verbindung mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0.3420 g wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen und gaben beim Titrieren nach Volhard 0.1045 g Cl.

2. 0.2914 g gaben beim Titrieren nach Volhard 0.0871 g Cl.

3. 0.2924 g gaben nach wiederholter Bearbeitung mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser 0.1244 g Pt.

Berechnet für $CoCl_2(PtCl_2.4NH_3)$:		Gefunden: I.	II.	III.
Cl	= 30.60 %	30.56	30.59	— %
Pt	= 42.03 „	—	—	42.55 „

Beim Lösen in Wasser zerfällt das Salz $CoCl_2(PtCl_2.4NH_3)$ in seine Komponenten; bei einem Überschufs von Wasser erhält man eine rote Lösung; wenn man dieselbe konzentriert, beobachtet man die Ausscheidung von farblosen Nadeln des weniger löslichen Platodiaminchlorids, gewöhnlich mit einer geringen Beimengung einer in Wasser wenig löslichen, fein krystallinischen gelben Substanz ($\beta PtCl_2 2NH_3$?), wahrscheinlich des Zersetzungsproduktes des Salzes $PtCl_2.4NH_3$.

Unter denselben Bedingungen, d. h. in Gegenwart von überschüssigem $CoCl_2$ und beim Erwärmen bilden sich auch die entsprechenden Verbindungen des Pyridins und des Äthylendiamins.

2. Zur Darstellung von $CoCl_2(PtCl_2.4C_5H_5N)$ ist es bequemer folgendermafsen zu verfahren: zu einer erwärmten und konzentrierten

Lösung des Platodipyridinchlorids $PtCl_2.4C_5H_5N$, welche mit einigen Tropfen Salzsäure, um die Bildung von basischen Salzen zu verhüten, angesäuert ist, wird allmählich $CoCl_2.6H_2O$ beinahe bis zur Sättigung zugegeben. Der entstehende blaue krystallinische Niederschlag des Chlorokobaltits wird rasch von der dunkelblauen Mutterlauge abgesaugt und darauf mit Alkohol uud Äther gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man dünne kleine Tafeln, welche in einer Richtung verlängert sind. Durch Konzentrieren der heifsen Lösung und Ansäuern kann man auch in diesem Falle die Ausbeute des Doppelsalzes vergröfsern, doch zersetzt sich letzteres beim andauernden Erwärmen, und besonders in Gegenwart von Salzsäure viel rascher, als das entsprechende Ammoniumderivat, wobei ebenfalls ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag sich bildet. Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes $PtCl_2.4Py.3H_2O$[1] in Pyridin und $\beta PtCl_2.2Py$ ist augenscheinlich auch auf das $CoCl_2$-Derivat übergegangen, welches deshalb in reinem Zustande, ohne Beimengung seines schwerlöslichen Zersetzungsproduktes, ziemlich schwer zu erhalten ist.

1. 0.4607 g des Chlorokobaltits gaben nach wiederholter Bearbeitung mit Schwefelsäure 0.1256 g Pt.

2. 0.3790 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben beim Titrieren nach Volhard 0.07699 g Cl und 0.1046 g Pt.

3. 0.4557 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben beim Titrieren nach Volhard 0.0915 g Cl.

4. 0.3292 g wurden nach Volhard titriert und gaben 0.06677 g Cl.

Berechnet für	Gefunden:			
$CoCl_2.PtCl_2.4C_5H_5N$:	1.	2	3.	4.
Pt = 27.39 %	27.26	27.60	—	— %
Cl = 19.95 „	—	20.31	20.10	20.28 „

$CoCl_2(PtCl_2.4Py)$ löst sich leicht in einem Überschufs von Wasser zu einer roten Lösung, welche beim Erwärmen und Konzentrieren blau wird und eine gewisse Menge des Doppelsalzes, gemengt mit dem Zersetzungsprodukt, abscheidet.

3. Viel beständiger ist die Äthylendiaminverbindung $CoCl_2$-($PtCl_2.2C_2H_8N_2$), welche ganz ebenso wie das vorhergehende Salz dar-

[1] Das Platodipyridinchlorid $PtCl_2.4Py.3H_2O$ verwittert leicht beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure, indem es gleichzeitig Wasser und Pyridin verliert und das in Wasser schwerlösliche Salz $\beta PtCl_2.2Py$ bildet. Platodiaminchlorid $PtCl_2.4NH_3.H_2O$ verliert Wasser bei 100°; zur Entwickelung von Ammoniak ist eine weit höhere Temperatur nötig.

gestellt wird. Es scheidet sich in schönen, prismatischen, blauen Krystallen aus und kann längere Zeit ohne Zersetzung mit Salzsäure erwärmt werden, was unzweifelhaft im Zusammenhang mit der Beständigkeit des Platoäthylendiaminchlorids in freiem Zustande steht. Nach JÖRGENSEN[1] scheidet $PtCl_2.2en$[2] kein Äthylendiamin ab und bildet $\beta PtCl_2.en$ weder beim Erwärmen, noch beim Kochen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure.

0.4324 g des Salzes, über Schwefelsäure getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.1205 g Cl.

Berechnet für $CoCl_2.PtCl_2.2C_2H_8N_2$:	Gefunden:
Cl = 27.52 %	27.86 %

Die Farbe und die chemischen Reaktionen zeigen folglich mit Deutlichkeit, dafs in den drei untersuchten Chlorokobaltiten das Ammoniak und die anderen Basen mehr oder weniger fest an Platinchlorür im Moleküle gebunden sind. Der Komplex Pt.4A spielt hier die Rolle eines zweiwerthigen basischen Radikals und es ist daher ganz begreiflich, dafs die von mir dargestellten Verbindungen, nach ihrer Farbe und ihrer Bildungsweise, an das analoge, von G. CAMPBELL beschriebene Cäsiumsalz Cs_2CoCl_4[3] erinnern.

Die Abhängigkeit der Farbe der Chlorometallite $MCl_2.(RCl)n$ von der Farbe der wasserfreien Komponenten $MeCl_2$ tritt auch in den Verbindungen von $CoCl_2$ und $CuCl_2$ mit chlorwasserstoffsaurem Äthylendiamin sehr scharf hervor. Nach Abdampfen der blauen salzsauren Lösung scheidet sich das Kobaltsalz in grofsen blauen Tafeln von der Zusammensetzung $CoCl_2(en.2HCl)_2$ aus. Das zwischen Fliefspapier getrocknete Salz verliert bei 105° nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0.3577 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0.7815 g AgCl und elektrolytisch gefällt 0.0546 g metall. Co.

Berechnet für $CoCl_2(C_2H_8N_2.2HCl)_2$:	Gefunden:
Co = 14.90 %	15.26 %
Cl = 53.78 „	54.03 „

Das entsprechende Kupfersalz $CuCl_2(en.2HCl)$ krystallisiert in grofsen quadratischen Tafeln von bräunlichgelber Farbe. In

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 4.
[2] $C_2H_4(NH_2)_2 = en$.
[3] *Z. anorg. Chem.* 8, 126.

Salzsäure ist es wenig löslich und scheidet sich aus wässriger Lösung beim Zusatz dieser Säure leicht aus.

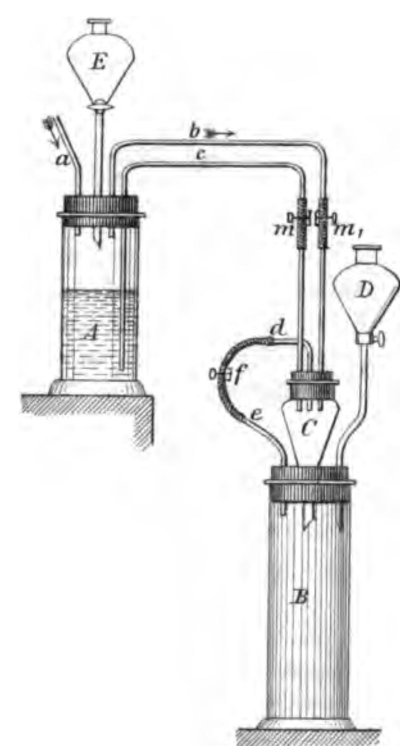
0.3365 g gaben 0.7294 g AgCl und 0.0794 g elektrolytisches Cu.

Berechnet für $CuCl_2(C_2H_8N_2.2HCl)$:	Gefunden:
Cu = 23.42 %	23.57 %
Cl = 53.54 „	53.61 „

II. Chloroplatinite, $PtCl_2(MCl_2.6NH_3)$.

Da ammoniakalische Kobaltchloridlösungen sich an der Luft leicht oxydieren, war es zur Darstellung des Chloroplatinits einer Ammoniakkobaltoxydulbase notwendig, bei Luftabschlufs in der Atmosphäre eines indifferenten Gases zu arbeiten.

Sehr zweckentsprechend erwies sich in diesem Falle der in beifolgenden Figur abgebildete Apparat.



Das Gefäfs *A* wird mit einer wässerigen Ammoniaklösung gefüllt und durch den Apparat ein Strom Wasserstoff (oder Kohlensäure), bis die Luft vollständig verdrängt ist, geleitet. Das Gas tritt in den Apparat durch *a* ein und geht dann durch das Rohr *b* in das trichterförmige Gefäfs *C* über, von wo es, teils durch die Wandungen des sich hier befindlichen Faltenfilters, teils durch die Röhren *d* und *e* in den Cylinder *B* tritt und aus diesem durch den mit einem Hahn versehenen Trichter *D* den Apparat verläfst. Nach Verlauf von 1—2 Stunden und vollständiger Verdrängung der Luft wird durch den Trichter *E* tropfenweise eine Kobaltchlorürlösung zugegeben, bis der sich bildende Niederschlag basischer Salze aufhört sich in der überschüssiger Ammoniakflüssigkeit aufzulösen. Die erhaltene dunkelrote Lösung wird vermittelst des Gasdrucks durch das Rohr *c* in das Gefäfs *C* übergeführt, wobei durch das

hier befindliche Filter, Eisenoxyd und ungelöste basische Kobaltsalze abgeschieden werden, und sammelt sich in dem Gefäfse *B*. Der Durchgang durchs Filter wird durch die Quetschhähne *m* und m_1 regulirt. Zu der in *B* befindlichen Flüssigkeit wird durch den Trichter *D* eine Lösung von K_2PtCl_4 gegossen, wobei das verdrängte Gas durch das Rohr *e* austritt; zu diesem Zweck wird das durch einen Quetschhahn vorläufig geschlossene Kautschukrohr *f* vom Rohre *e* entfernt. Wenn die beiden Lösungen genügend konzentriert sind, beobachtet man beinahe sofort sine Abscheidung von Krystallen, welche aus dünnen rechtwinkligen Tafeln von gelblichroter Farbe bestehen. Ein vorläufiger Zusatz von Chlorammonium zur ammoniakalischen Flüssigkeit beschleunigt die Ausscheidung des Doppelsalzes, aber die Krystalle sind dann sehr fein, haben die Form von Dendriten und lassen sich schwer auswaschen.

Der gebildete Niederschlag des Chloroplatinits wird durch Dekantation von der tief purpurrot gefärbten Mutterlauge getrennt, vermittelst einer Wasserstrahlluftpumpe rasch mit wässeriger Ammoniaklösung, in welcher die Verbindung beinahe unlöslich ist, gewaschen, und das überschüssige Wasser und Ammoniak durch Waschen zuerst mit Alkohol, dann mit Äther entfernt. Durch Wasser wird dieses Doppelsalz unter Bildung einer unlöslichen basischen Verbindung zersetzt, Salzsäure löst es sehr leicht zu einer blauen Flüssigkeit.

Die Farbe und die chemischen Reaktionen liefsen mich anfangs vermuten, dafs die erhaltene Verbindung ein Chloroplatinit $PtCl_2(CoCl_2.4NH_3)$ vom Typus der THOMSEN'schen Verbindungen und ein Isomeres des oben beschriebenen blauen Salzes $CoCl_2(PtCl_2.4NH_3)$ ist, aber die Analysen bewiesen mit Deutlichkeit, dafs wir hier den Vertreter einer neuen Reihe Chloroplatinite $PtCl_2(CoCl_2.6NH_3)$ vor uns haben, welcher dem höchsten Typus der bis jetzt bekannten Ammoniakkobaltoxydulverbindungen entspricht.

1. 0.4564 g gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.1294 g Cl.

2. 0.2913 g gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.08249 g Cl.

3. 0.4239 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben beim Titrieren 0.1196 g Cl und mit Schwefelsäure bearbeitet 0.1662 g Pt.

4. 0.3556 g gaben beim Titrieren 0.1004 g Cl und nach der Bearbeitung mit Schwefelsäure 0.1402 g Pt.

5. 0.3723 g, mit Schwefelsäure bearbeitet, gaben 0.1456 g Pt.

6. 0.3556 g gaben bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung (nach Zersetzung mit Schwefelsäure) 0.0419 g metall. Co.

7. 0.3323 g gaben 48.0 ccm feuchten Stickstoff bei 14.6° und 757.0 mm Barometerhöhe.

8. 0.4159 g gaben 59.5 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 758.8 mm Barometerhöhe.

Berechnet für $PtCl_2(CoCl_2.6NH_3)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	%
Cl = 28.52 %	28.34	28.32	28.22	28.22	—	—	—	—	„
Pt = 39.16 „	—	—	39.21	39.43	39.11	—	—	—	„
Co = 11.85 „	—	—	—	—	—	11.78	—	—	„
N = 16.87 „	—	—	—	—	—	—	16.72	16.67	„

In trockenem Zustande läfst sich die Verbindung ohne merkliche Veränderung aufbewahren, aber beim Stehen über Schwefelsäure während einiger Monate verringert sich der Stickstoffgehalt, was auf eine allmähliche Ammoniakausscheidung, unter Bildung eines Gemisches von $PtCl_2(CoCl_2.6NH_3)$ und $PtCl_2(CoCl_2.4NH_3)$, hinweist.[1]

Angesichts dessen, dafs die roten Krystalle $CoCl_2.6NH_3$ nach den Beobachtungen von Frémy und Rose schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern und über Schwefelsäure leicht in die blaue Verbindung von einem niedrigeren Typus übergehen, mufs man schliefsen, dafs bei der Vereinigung der Komponenten des Salzes $PtCl_2(CoCl_2.6NH_3)$ eine Erniedrigung der Dissoziationsspannung und die Bildung eines Systems, in welchem die Ammoniakmoleküle fester gebunden sind, stattfindet.

Vollkommen identisch, dem Typus nach, mit der beschriebenen Verbindung ist das Nickelsalz, welches sich durch Einwirkung von K_2PtCl_4 auf eine ammoniakalische Nickelchloridlösung bildet. Obgleich Thomsen[2] dem Salze, welches in diesem Falle erhalten wird, die Formel $(NiCl_2.4NH_3)PtCl_2$ gegeben hat, ist seine Angabe wahrscheinlich nur auf der erwarteten Analogie mit dem entsprechenden Kupferderivat, nicht aber auf analytische Zahlen begründet. Wenn

[1] Nach der Methode von Dumas wurde in dem Salze, welches längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, 13.5—15.4 % N gefunden; $(CoCl_2.4NH_3)PtCl_2$ und $(CoCl_2.6NH_3)PtCl_2$ enthalten 12.07 %, bez. 16.87 % N.

[2] J. Thomsen, *Översigt over det kg. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1867*, S. 225.

In Thomsen's Mitteilung fehlen auch die analytischen Daten über Zinkammoniumchloroplatinit. Die von mir ausgeführte Analyse bestätigt dessen Formel $PtCl_2(ZnCl_2.4NH_3)$.

0.3277 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0.1355 g Pt und beim Titrieren nach Volhard 0.1000 g Cl.

Berechnet für $PtCl_2(ZnCl_2.4NH_3)$:	Gefunden:
Cl = 30.21 %	30.52 %
Pt = 41.49 „	41.35 „

man zu einer Lösung von K_2PtCl_4 eine nicht zu konzentrierte ammoniakalische Lösung von $NiCl_2$ allmählich zufügt, bilden sich nach einiger Zeit glänzende vierseitige Krystalltafeln, welche in diagonalen Richtungen anwachsen. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und rosa mit violettem Tone gefärbt, was auch nach den oben erwähnten Regelmäfsigkeiten zu erwarten ist. In trockenem Zustande und gepulvert hat die Substanz einen graugelben Farbenton.

Nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten gegen Reagentien ist das Nickelchloroplatinit vollkommen analog dem oben beschriebenen Kobaltchloroplatinit.

1. 0.3750 g gaben nach wiederholter Bearbeitung mit Schwefelsäure 0.1471 g Pt.

2. 0.4706 g gaben 0.1837 g Pt.

3. 0.3320 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0.1837 g Pt und beim Titrieren nach VOLHARD 0.0938 g Cl.

4. 0.3320 g gaben bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung (nach Zersetzung mit Schwefelsäure) 0.0399 g metall. Ni.

5. 0.4130 g gaben 60.0 ccm feuchten Stickstoff bei 17.2° und 761.1 mm Barometerhöhe.

Berechnet für $NiCl_2.6NH_3.PtCl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	
Pt = 39.16 %	39.23	39.04	39.13	—	—	%
Cl = 28.52 „	—	—	28.26	—	—	„
Ni = 11.85 „	—	—	—	12.02	—	„
N = 16.87 „	—	—	—	—	16.79	„

Diese Resultate zeigen, dafs in der allgemeinen Formel der Chloroplatinite von Ammoniakmetallbasen

$$(MCl_2.nNH_3)PtCl_2$$

die Zahl n sich ändern kann, entsprechend den Verbindungen des Ammoniaks mit Haloïdsalzen, welche in den bezüglichen Lösungen enthalten sein können und aus letzteren in der That isolirt wurden. In den Doppelsalzen des Kobalts und des Nickels sind die höchsten Typen der uns bekannten Ammoniakverbindungen dieser Metalle als stabile Derivate fixiert. Die Existenz von Verbindungen von Ammoniak mit $CoCl_2$, $NiCl_2$ und anderen Salzen in ammoniakalischen Lösungen dieser Salze kann keinem Zweifel unterliegen, denn sie wird von allen bis jetzt bekannten Thatsachen bestätigt. Die Existenz dieser Verbindungen ist eine Thatsache, welche gegenwärtig in gleicher Weise von der chemischen, wie auch von der physikalischen Theorie der Lösungen angenommen wird.

Als Beispiel kann die von J. THOMSEN und von mir untersuchte Reaktion zwischen K_2PtCl_4 und Lösungen von AgCl in Ammoniak und Äthylendiamin dienen. In beiden Fällen entstehen rosafarbige Verbindungen

$(AgCl.2NH_3)_2.PtCl_2$ (THOMSEN) und
$(AgCl.en)_2.PtCl_2$ (KURNAKOW),

welche einem höheren Verbindungstypus von AgCl mit NH_3 und $C_2H_4(NH_2)_2$ entsprechen, als die Verbindungen, welche sich aus denselben Stoffen unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen bilden ($AgCl.NH_3$, $2AgCl_2.3NH_3$, $2AgCl_2.en$).

Nach meinen Beobachtungen löst sich frisch bereitetes Chlorsilber beim schwachen Erwärmen leicht in überschüssiger, wässeriger Äthylendiaminlösung; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich weifse Schuppen von der Zusammensetzung $(AgCl)_2.en$ (vom Typus AgCl.*A*) aus. Von Wasser und Alkohol wird diese Verbindung, unter Ausscheidung von AgCl, zersetzt.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen durch ein trockenes Filter getrennt und zwischen Fliefspapier abgeprefst.

1. 0.3120 g gaben beim Glühen im Wasserstoffstrome und nachher in einem Luftstrome 0.1952 g metall. Ag.

2. 0.3738 g gaben nach der Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung und Glühen des Niederschlages im Wasserstoffstrome 0.2324 g metall. Ag.

3. 0.2843 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0.2319 g AgCl.

Berechnet für $(AgCl)_2.C_2H_8N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ag = 62.25 %	62.56	62.17	— %
Cl = 20.46 „	—	—	20.17 „

Schwache Lösungen von $(AgCl)_2.en$ in überschüssigem Äthylendiamin geben beim Behandeln mit K_2PtCl_4 einen Niederschlag des Chloroplatinits $(AgCl.en)PtCl_2$ in Form von mikroskopischen, an der Luft sehr beständigen, hellroten Tafeln. Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

1. 0.5686 g gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.4806 g AgCl.

2. 0.5866 g gaben nach dem Glühen im Wasserstoffstrome und nachher im Luftstrome 0.3598 g Ag + Pt.

Berechnet für $(AgCl.C_2H_8N_2)_2PtCl_2$:	Gefunden: 1.	2.
Cl = 21.10 %	20.90	— %
Ag + Pt = 61.07 „	—	61.34 „

Das untersuchte Chlorplatinit enthält also unzweifelhaft als eine seiner Komponenten den Komplex AgCl.*en*, der zu einem höheren Typus (AgCl.2*A*) gehört, als $(AgCl)_2$.*en* = AgCl.*A*, welches unmittelbar bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Chlorsilber entsteht.

Ammoniak und Wasser haben bekanntlich dieselbe Funktion und vertreten einander in komplexen Metallsalzen. Daher ist es auch begreiflich, dafs dieselben charakteristischen Beziehungen, welche bei verschiedener Verteilung des Ammoniaks in den beschriebenen Salzen beobachtet werden, sich auch in den entsprechenden Hydratverbindungen wiederholen. Auf Grund dessen können wir den Schluss ziehen, dafs überhaupt Doppelsalze als Reagentien auf die in Lösungen bestehenden ammoniakalischen und Hydrat-Formen betrachtet werden können. Mit Hilfe der Doppelsalze kann man solche höhere Hydrattypen erkennen und fixieren, welche unter gewöhnlichen Bedingungen wegen ihrer Unbeständigkeit sich der Beobachtung entziehen.

Ohne das umfangreiche Material, welches schon von verschiedenen Chemikern im Gebiet der Hydratformen der Haloïddoppelsalze gesammelt ist, in Betracht zu ziehen, erlaube ich mir zur Bestätigung des Gesagten nur diejenigen Verbindungen anzuführen, in lenen die Färbung und andere Eigenschaften ganz bestimmte Analtspunkte zum Urteil über die Verteilung des Wassers, Ammoniaks nd verschiedener Amine im zusammengesetzten Moleküle geben.

III. Hydratformen der Chlorometallite.
(Mit anomaler Färbung.)

Das meiste Interesse bieten hier die Hydratverbindungen der orocuprite und Chlorokobaltite komplexer Metallbasen, welche idin und Äthylendiamin enthalten. Die Zusammensetzung dieser e kann durch folgende allgemeine Formeln ausgedrückt werden.

$CuCl_2(PtCl_2.nA)_2$,
$CoCl_2(CoCl_3.nA)$,
$CoCl_2(CoCl_3.nA)m$, $m = 1, 2$.

1. Chlorocuprit, $CuCl_2(PtCl_2.4Py.6H_2O)$. Beim Verdunsten der gemischten Lösungen von Kupferchlorid und Platodipyridinchlorid $PtCl_2.4Py$ erhielt S. HEDIN[1] eine in gelben Tafeln schön krystallisierende Verbindung, deren Analyse zu der ziemlich komplizierten empirischen Formel

$$CuCl_2.2(PtCl_2.4Py).12H_2O$$

führte.

Die bei seinem grofsen Wassergehalte ungewöhnliche Färbung dieses Salzes läfst sich dadurch erklären, dafs das Platodipyridinchlorid die Fähigkeit hat, Wasser zu binden, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrat $PtCl_2.4Py.3H_2O$ bildet. In diesem Falle ist das Doppelsalz ein Derivat des höheren Hydrats[2] $CuCl_2.(PtCl_2.4Py.6H_2O)_2$ und gehört zum Typus

$$CuCl_2(PtCl_2.nA)_2 = CuCl_2.2R''Cl_2 = CuCl_2.4R'Cl,$$

welcher bei den Doppelsalzen von Zn und Cd ziemlich häufig beobachtet wird. Die schwache Bindung des Pyridins und des Wassers im Hydrat des Platodipyridinchlorids kommt auch im Chlorocuprit zum Vorschein, welches an der Luft leicht verwittert. Der Gewichtsverlust bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ist nach meinen Beobachtungen 13.95 %, während der Verlust von 12 Mol. Wasser 14.93 % entspricht. Bei erhöhter Temperatur verliert das Salz aufser Wasser auch Pyridin. Durch Salzsäure wird $CuCl_2(PtCl_2.4Py.6H_2O)_2$ aus den Lösungen ausgeschieden.

Aus der Mutterlauge von der Bereitung des gelben Salzes, welche einen Überschufs von $CuCl_2$ enthielt, habe ich ein zweites Chlorocuprit in Form von kleinen rhomboïdalen Tafeln von rotbrauner Farbe ausgeschieden. Diese Substanz habe ich nicht näher untersucht, aber auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit dem unten beschriebenen rotbraunen Äthylendiaminsalz müfste ihr die Formel

$$(PtCl_2.4Py).2CuCl_2 \text{ (vom Typus } CuCl_3R')$$

zukommen.

Analoge Derivate können auch für die Doppelverbindungen des chlorwasserstoffsauren Luteoäthylendiaminkobaltsalzes dargestellt werden, welches nach JÖRGENSEN[3] ein braungelbes Hydrat $CoCl_3.3en.3H_2O$

[1] S. HEDIN: Om pyridinens platinabaser (Lund, 1886), S. 28—30.

[2] Platodipyridinbromid krystallisiert mit 5 Mol. Wasser (HEDIN, l. c. S. 30).

[3] *Journ. pr. Chem.* (1889) [2] **39**, 3.

giebt, das beim Stehen über Schwefelsäure ziemlich leicht sein Krystallwasser verliert.

2. Chlorokobaltit, $CoCl_2(CoCl_3.3en.nH_2O)$. Es bildet sich leicht aus seinen Komponenten unter denselben Bedingungen, welche zur Bereitung der Doppelsalze $(PtCl_2.4A)CoCl_2$ oben angegeben waren. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade einer Lösung von 1 Teil $CoCl_3.3en.3H_2O$ und 1—2 Teilen $CoCl_2.6H_2O$ erhält man eine bräunlich-violette Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer breiigen Masse von dunkelgrünen Nadeln erstarrt. Bei langsamer Krystallisation erhält man schöne prismatische, bis 2 cm lange Krystalle. Vom Wasser wird diese Verbindung leicht zersetzt, indem sie orangegelb wird von der Abscheidung des schwerer löslichen Salzes $CoCl_3.3en.3H_2O$; bei einem Überschufs von Wasser findet vollkommene Lösung zu einer orangeroten Flüssigkeit statt. Eine eben solche Zersetzung, wenn auch in geringerem Grade, tritt unter Einflufs von Alkohol ein.

In der grünen Farbe der Verbindung können wir deutlich die Addition der blauen und der gelben Farbe der beiden Komponenten — $CoCl_2$ und $CoCl_3.3en.nH_2O$ sehen. Diese Verteilung des Wassers findet nicht nur in der charakteristischen Färbung ihre Bestätigung, sondern auch im Verhalten des neuen Salzes zu Reagentien, z. B. zu Salzsäure. Wie es auch zu erwarten war, ist das Salz $CoCl_2(CoCl_3.3en.nH_2O)$ gegenüber Salzsäure sehr beständig und kann sogar mit konzentrierter Salzsäure ohne merkliche Veränderung gewaschen werden. Oben ist gezeigt worden, dafs die blauen Chlorokobaltite $CoCl_2(PtCl_4.4A)$ sich ebenso zu Salzsäure verhalten.

Es ist bemerkenswert, dafs bei der Ausscheidung von Wasser im Exsiccator oder im Trockenschrank bei 100—115° der äussere Habitus und die innere Struktur des Salzes vollkommen unverändert bleiben. Die gewöhnlichen Verwitterungserscheinungen, welche für Hydratformen charakteristisch sind, fehlen hier vollständig; sogar nach dem Verluste von über 10% Wasser behalten die gelbgrünen Krystalle nicht nur den Glanz ihrer äufseren Flächen, sondern bleiben auch von innen ganz homogen; wenigstens beim Betrachten der frischen und der getrockneten Krystalle unter dem Mikroskop bemerkt man keinen wesentlichen Unterschied, aufser etwa Querrissen auf den Exemplaren, welche nach dem Trocknen eine rasche Abkühlung erlitten hatten.

Die Ausscheidung von Wasser beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator

über Schwefelsäure, aber die letzten 1—2 Moleküle sind ziemlich fest gebunden und lassen sich sogar beim Trocknen des Doppelsalzes bei 110—115° nicht austreiben. Angesichts dessen, und besonders bei Abwesenheit von äusseren Zeichen der Verwitterung, ist die unmittelbare Bestimmung des Wassers ziemlich schwierig und der Koëffizient *n* der Komponente $CoCl_3.3en.nH_2O$ kann daher verschiedene Werte (bis über 5) haben.

1. 0.7341 g des frischbereiteten, zwischen Fliefspapier abgeprefsten Salzes verloren beim Trocknen bei 115° 0.0785 g (= 10.70 %) Wasser; nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter wurden 0.9479 g AgCl und bei der darauf folgenden Elektrolyse 0.1508 g metall. Co erhalten.

2. 0.2504 g des Salzes in gröfseren Krystallen, welche einige Zeit in einem geschlossenen Gefäfse aufbewahrt waren, verloren bei 115° 0.0240 g (= 9.58 %) Wasser und gaben 0.3258 g AgCl und 0.0527 g metall. Co.

Berechnet für $CoCl_2(CoCl_3.3C_2H_8N_2.5H_2O)$:	Gefunden: 1.
Cl = 31.40 %	31.39 %
Co = 20.87 „	20.54 „
H_2O = 15.92 „	15.68 „ (berechnet aus der Differenz).

Die Wassermenge, welche das Salz beim Trocknen verliert, ist überhaupt veränderlich und fiel in einigen von den untersuchten Proben bis 7.5 %. Wenn man die Resultate der beiden angeführten Analysen auf die bei 115° getrocknete Substanz untersucht, so sind die Zahlen, welche man für Chlor (35.76 % und 35.59 %) und Kobalt (23.00 % und 23.28 %) erhält, bedeutend niedriger, als die Rechnung für das wasserfreie Salz $CoCl_2.CoCl_3.3en$ giebt (Cl = 37.33 % und Co = 24.82 %), was darauf hinweist, dafs bei der genannten Temperatur nicht alles Wasser ausgetrieben wird.

Wenn wir den Gehalt an Äthylendiamin entsprechend den für Chlor und Kobalt erhaltenen Zahlen annehmen, können wir den Gehalt des Wassers, das in der Verbindung geblieben ist, aus der Differenz berechnen und erhalten dafür die Zahlen 5.45 % (Nr. 1) und 5.33 % (Nr. 2). Die beiden letzten Gröfsen entsprechen einem Gemisch der Hydrate mit einem und mit zwei Molekülen Wasser, als einem stationären Zustand beim Trocknen bis 115° ($Co_2Cl_5.3en.2H_2O$ enthält 7.04 % H_2O, $Co_2Cl_5.3en.H_2O$ enthält 3.65 % H_2O). Auf Grund dieser Zahlen können wir den Gesammtwassergehalt, nach den Resultaten der Analyse Nr. 1, gleich 15.68 % berechnen und auch die Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung ermitteln.

Berechnet für $CoCl_2.CoCl_3.3en$:	Bestimmt aus den Analysen: 1.	2.
Cl = 37.33 %	37.82	37.60 %
Co = 24.82 „	24.33	24.59 „

Sehr möglich ist es, dafs das von JÖRGENSEN[1] untersuchte Chloroplatinat der Luteodiaminbase $3PtCl_4.2(CoCl_3.3en).12H_2O$ ein Derivat des Hydrates $CoCl_3.3en.6H_2O$ ist, welches in naher Beziehung zu dem von mir für das Chlorokobaltit bestimmten Hydrate steht.

3. Chlorocuprit, $CuCl_2(CoCl_3.3en.H_2O)$. Beim Verdunsten einer wässerigen Lösung von gleichen Gewichtsteilen $CuCl_2.2H_2O$ und $CoCl_3.3en.3H_2O$ erhält man dieses Salz in grofsen tafelförmigen Krystallen von gelbbrauner Farbe. In Gegenwart von Salzsäure ist es sehr wenig löslich und scheidet sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages aus. Beim Stehen über Schwefelsäure ist kein Gewichtsverlust zu bemerken, aber beim Trocknen bei 112° verlieren die Krystalle alles Wasser und werden dabei matt und undurchsichtig.

1. 0.4464 g verloren bei 112° 0.0156 g Wasser und gaben nach dem Fällen mit Natriumthiosulfat 0.0719 g Cu_2S.

2. 0.6206 g verloren bei 112° 0.0233 g Wasser.

3. 0.3349 g verloren beim Trocknen bei 112° 0.0126 g Wasser; nach der Scheidung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von HCl und Fällen mit dem elektrischen Strome wurden 0.0437 g metall. Cu und 0.0399 g metall. Co erhalten.

4. 0.4442 g verloren bei 112° 0.0163 g Wasser und gaben 0.6450 g AgCl.

Berechnet für $CuCl_2.CoCl_3.3en.H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
Cu = 12.66 %	12.85	—	13.05	— %
Cl = 35.68 „	—	—	—	35.91 „
Co = 11.86 „	—	—	11.91	— „
H_2O = 3.62 „	3.49	3.75	3.76	3.67 „

Aufser dem beschriebenen Doppelsalze, das wir als ein Derivat des Hydrats $CoCl_3.3en.H_2O$ ansehen müssen, existieren augenscheinlich auch andere Chlorocuprite, welche dieselbe Komponente enthalten. So wurden zum Beispiel beim Verdunsten einer Lösung, welche gleiche molekulare Mengen von $CuCl_2$ und $CoCl_3.3en$ enthielt, prismatische Krystalle erhalten, welche nach ihrer Farbe von der Verbindung $CuCl_2(CoCl_3.3en.H_2O)$ beinahe nicht zu unter-

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **39**, 12.

scheiden waren, aber weniger Kupfer enthielten. Die Analyse zeigte, dafs wir dem letzteren Salze die Formel $CuCl_2.(CoCl_3.3en.H_2O)$ zuschreiben müssen.

0.4031 g verloren beim Trocknen bei 112° 0.0178 g und gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0.0385 g Cu_2S.

Berechnet für $CuCl_2(CoCl_3.3en.H_2O)_2$:	Gefunden:
Cu = 7.32 %	7.62 %
H_2O = 4.18 „	4.41 „

4. Zu den Chlorocupriten mit anomaler Färbung gehört auch eine interessante Verbindung, welche sich als Reaktionsprodukt von Platoäthylendiaminchlorid $PtCl_2.2en$ mit Kupferchlorid bildet.

Beim Vermischen der warmen Lösungen von molekularen Mengen der genannten Salze (in 5—10 Teilen Wasser) findet eine reichliche Ausscheidung von glänzenden grünlichbraunen Krystallnadeln statt; im Falle die Lösungen genügend konzentriert waren, erstarrt nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu dünnen und langen Krystallen, welche eine Art filzartiger Masse von brauner Farbe mit grünem Schimmer bilden. Die Bildung des Niederschlages kann durch Zusatz von schwacher Salzsäure beschleunigt werden, aber ein Überschufs der letzteren ist zu vermeiden, weil sich in diesem Falle neben dem braunen Salze eine andere Substanz in kleinen rhomboïdalen Tafeln von rotbrauner Farbe bildet. Zur Reinigung kann das erstere Salz aus warmem Wasser umkrystallisiert werden, aber dabei findet öfters Zersetzung unter Bildung eines weifsen Niederschlages statt. In Gegenwart von überschüssigem $PtCl_2.2en$ sind die Lösungen des Salzes gelb gefärbt und sogar bei längerem Erwärmen beständig. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich das Chlorocuprit in schönen prismatischen Nadeln aus, welche in durchgehendem Lichte braun gefärbt sind, mit einem grünlichgelben metallartigem Schimmer an den äufseren Flächen der Prismen.

Nach den Beobachtungen von E. S. Fedorow sind die Krystalle einaxig, gehören zum quadratischen System und bestehen aus Kombinationen von tetragonalen Prismen der ersten und zweiten Reihe.

Die von mir ausgeführten Analysen gaben für die beschriebene Substanz einen etwas gröfseren Chlorgehalt, als sich für das Doppelsalz mit den beiden Komponenten $CuCl_2$ und $PtCl_2.2en$ berechnen läfst. Dieser Überschuss an Chlor hängt sehr wahrscheinlich von der Bildung einer neuen Komponente ab, die durch Addition von

Chlor zu $PtCl_2.2en$, mittels $CuCl_2$, entsteht. Denn beim Verdunsten der Mutterlaugen von der Bereitung des braunen Chlorocuprits scheiden sich grünlichgelbe Krystalle der Verbindung $CuCl_2.PtCl_4.2en.H_2O$ aus, welche unzweifelhaft ein Derivat des Platinäthylendiaminchlorids $PtCl_4.2en$ vorstellen.[1]

Ich mufs bemerken, dafs die analytische Trennung von Platin und Kupfer in den Salzen, welche organische Amine enthalten, mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden ist. Auf diesen Umstand hat auch schon ein anderer Forscher aufmerksam gemacht.[2] Wenigstens erwies sich die Trennung durch Bearbeitung mit Schwefelsäure als sehr unvollständig, und ich mufste daher zu diesem Zwecke Schwefelwasserstoff anwenden, welcher aus der Lösung des Doppelsalzes Kupfer ausfällt, ohne auf das Platin in dem Salze $PtCl_2.2en$ einzuwirken. Unter diesen Bedingungen geht die Trocknung sehr leicht von statten, aber eine geringe Menge Platin wird doch zusammen mit dem Kupfer ausgefällt und mufs nachher durch Kochen mit Schwefelsäure abgeschieden werden.

---

[1] Dasselbe Salz kann auch unmittelbar aus dem Platinäthylendiaminchlorid $PtCl_4.2en$ bereitet werden, welches seinerseits beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $PtCl_2.2en$ sich leicht in Form eines orangegelben krystallinischen Niederschlages bildet. Eine konz. Lösung von $PtCl_4.2en$ wird von $CuCl_2$ beinahe sofort gefällt, indem sich grünlichgelbe dichroitische Tafeln von der Zusammensetzung $CuCl_2(PtCl_4.2en.H_2O)$ bilden; in Salzsäure sind dieselben sehr wenig löslich.

1. 0.4490 g verloren beim Trocknen bei 112° 0.0124 g H_2O und gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.6299 g AgCl.

2. 0.5651 g gaben nach der Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff 0.0580 g elektrolytisches Cu und 0.1821 g Pt.

3. 0.5848 g verloren beim Trocknen bei 112° 0.0169 g H_2O.

Berechnet für $CuCl_2.PtCl_4.2en.H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt = 32.02 %	—	32.22	— %
Cl = 34.98 „	34.69	—	— „
Cu = 10.35 „	—	10.27	— „
H_2O = 2.95 „	2.76	—	2.79 „

Bei der Ausscheidung von Wasser wurden die Krystalle trübe und undurchsichtig, behielten aber ihre ursprüngliche Farbe. Mit Wasser gab $CuCl_2.PtCl_4.2en.H_2O$ eine schwach gefärbte Lösung, aus welcher durch Silbernitrat, wie auch zu erwarten war, nur $^2/_3$ des Gesamtgehaltes an Chlor gefällt wurden (gefunden bei der unmittelbaren Fällung 23.22—23.43 % Cl, berechnet $^2/_3$.34.98 % = 23.32 % Cl).

[2] Vergl. Hedin: „Om pyridinens platinabaser“, S. 29.

1. 0.3914 g, nach der Zersetzung mit Soda und Salpeter, gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.0988 g Cl.

2. 0.3377 g verloren beim Trocknen bei 102° 0.0253 g H_2O und gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.3492 g AgCl.

3. 0.4796 g verloren beim Trocknen bei 102° 0.0344 g H_2O und gaben 0.4918 g AgCl.

4. 0.2976 g verloren bei 112° 0.0244 g H_2O.

5. 0.5570 g verloren bei 112° 0.0424 g H_2O und gaben nach der Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff 0.0462 g elektrolytisches Kupfer und 0.2051 g Pt.

6. 0.6617 g verloren beim Trocknen bei 113° 0.0486 g H_2O.

7. 0.6538 g gaben nach der Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff 0.0533 g elektrolytisches Kupfer und 0.2432 g Pt.

8. 0.3087 g verloren bei 113° 0.0225 g H_2O und gaben 0.3194 g AgCl.

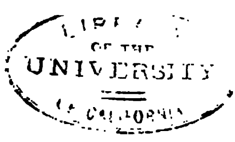
9. 0.3160 g, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0.3279 g AgCl.

	Gefunden in %									Mittel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	
Cl	25.25	25.57	25.36	—	—	—	—	25.59	25.66	25.48
Cu	—	—	—	—	8.29	—	8.15	—	—	8.22
Pt	—	—	—	—	36.82	—	37.20	—	—	37.01
H_2O	—	7.49	7.17	7.53	7.61	7.36	—	7.28	—	7.41

Die angeführten Zahlen stimmen am besten mit der empirischen Formel $Cu_3Pt_4Cl_{15}en_8.9H_2O$ oder $6CuCl_4Pten_2.PtCl_2.en_2.PtCl_4.en_2.18H_2O$, aber die ungenaue Trennung des Kupfers und des Platins schliefsen nicht die Möglichkeit aus, dafs die Zusammensetzung durch die einfachere Formel $(CuCl_4Pt.2en)_3.PtCl_4.2en.9H_2O$ ausgedrückt wird, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

Gefunden: (Mittel)		Berechnet nach der Formel: I. $Cu_3Pt_4Cl_{15}en_8.9H_2O$	II. $Cu_3(PtCl_4.2en)_4.9H_2O$
Cl	25.48 %	24.84 %	26.07 %
Cu	8.22 „	8.81 „	8.67 „
Pt	37.01 „	37.39 „	35.80 „
H_2O	7.41 „	7.56 „	7.43 „

Der bedeutende Unterschied im Gehalte von Cl und Pt, welchen man beim Vergleiche der analytischen Zahlen mit den nach der Formel $(CuPtCl_4.2en)_3.PtCl_4.2en$ berechneten Werten erhält, kann von einer Beimischung (mechanischer oder in Form von fester Lösung)



von $PtCl_2.2en$ zu dem braunen Salze abhängen. Da letzteres in Gegenwart eines Überschusses von $PtCl_2.2en$ in der Lösung gebildet wird, ist diese Voraussetzung ziemlich wahrscheinlich.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat auch das Bromid, welches sich aus den Lösungen von $CuBr_2$ und $PtBr_2.2en$ in Form von dunkelbraunen Krystallnadeln mit einem schönen, bronzefarbigen Oberflächenschimmer ausscheidet.

Die Analyse dieser Verbindung gab:

Br = 43.52 %, Cu = 6.94 %, Pt = 28.78 %, H_2O = 4.74 %;

berechnet nach der Formel $Cu_3Pt_4Br_{15}en_8.8H_2O$:

42.97 % Br, 6.77 % Cu, 27.93 % Pt, 5.15 % H_2O,

und nach der Formel $(CuBr_4Pt2en)_3PtBr_4 2en.8H_2O$:

44.55 % Br, 6.58 % Cu, 27.15 % Pt und 5.01 % H_2O.

Das Verhalten der Komplexe vom allgemeinen Typus $(CuCl_4Pt\ 2en)n.PtCl_2 2en$, in Zusammenhang mit den scharf ausgeprägten Oberflächenfarben, bringt die untersuchten Platoäthylendiaminhaloïdcuprite in nahe Beziehung mit einer anderen sehr charakteristischen Gruppe von komplexen Salzen, deren Vertreter die Salze $(PtCy_4K_2)_5PtCl_2Cy_4K_2.nH_2O$, die platinoxalsauren Salze[1] und einige andere Salze sind. Das Chlorid, sowie auch das Bromid beginnen schon beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure Wasser zu verlieren, wobei in sehr scharfer Form dieselbe charakteristische Erscheinung beobachtet wird, auf die schon bei der Beschreibung des grünen Chlorokobaltits $CoCl_2(CoCl_3.3en.nH_2O)$ aufmerksam gemacht wurde, — dafs nämlich die Ausscheidung des Wassers sich durch nichts, weder im äufseren Habitus, noch in der inneren Struktur der Krystalle bemerkbar macht. Beim Erwärmen auf 110—112° behalten letztere ihre Farbe und bleiben ebenso durchsichtig und homogen, als sie vor dem Trocknen waren. Diese Unabhängigkeit der Farbe von dem Wassergehalte ist eine allgemeine Eigenschaft der drei untersuchten Vertreter der Gruppe anomal gefärbter Salze: $CuCl_2(PtCl_2.4Py.6H_2O)_2$, $CoCl_2(CoCl_3.3en.5H_2O)$ und $(CuCl_4.Pt.2en)_3PtCl_4.2en.9H_2O$ und beweist uns anschaulich, dafs das Wasser in diesen Verbindungen unter dem besonderen Einflufs der basischen Haloïdkomplexe $RClm.nA$ steht.

Oben ist bemerkt worden, dafs das braune Salz in Gegenwart von $PtCl_2.2en$ leicht umkrystallisiert werden kann. Der Zusatz eines Überschusses von $CuCl_2$ befördert im Gegenteil seine Zersetzung,

[1] A. Werner, *Z. anorg. Chem.* 12, 46.

wobei sich rotbraune wasserfreie, rhomboïdale Tafeln von der Zusammensetzung $(CuCl_2)_2PtCl_2.2en$ bilden; nach ihrer Farbe und der angeführten Formel entsprechen sie dem allgemeinen Typus $CuCl_2.RCl$, wo R = K, Cs ist. Dieses rotbraune Salz kann auch unmittelbar durch Zusammengiefsen von heifsen konz. Lösungen von $CuCl_2.2H_2O$ (2 Teile) und $PtCl_2.2en$ (1 Teil), dargestellt werden.

1. 0.4172 g gaben 0.5436 g AgCl.

2. 0.4982 g gaben nach der Bearbeitung mit Schwefelwasserstoff 0.1192 g Cu_2S (korrigiert in Bezug auf das mit Kupfer mitgefällte Pt).

3. 0.2584 g gaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 761.6 mm Barometerhöhe.

4. 0.4789 g gaben nach der Trennung mit Schwefelwasserstoff 0.0924 g elektrolytisches Kupfer und 0.1437 g Pt.

Berechnet für $(CuCl_2)_2PtCl_2.2C_2H_8N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
Cu = 19.27 %	—	19.08	—	19.29 %
Cl = 32.57 „	32.22	—	—	— „
Pt = 29.82 „	—	—	—	30.01 „
N = 8.57 „	—	—	8.75	— „

Die Geschichte der komplexen Metallsalze zeigt uns, dafs die Ammoniakverbindungen schon sehr oft als Prototypen zum Studium der entsprechenden Hydratformen benutzt wurden; daher können die oben konstatierten Beziehungen zwischen der Farbe und der Verteilung des Ammoniaks in vielen Fällen auch auf Hydratverbindungen übertragen werden. Obgleich bis jetzt noch keine Isomeren dargestellt sind, welche einer verschiedenen Wasserbindung entsprechen, so sind doch in genügender Anzahl Salze bekannt, welche die beiden oben erwähnten Grenztypen der Haloïdometallite charakterisieren. In diesem Falle ist die Betrachtung der Farbe der Verbindungen von besonderem Interesse, da sie als erster Versuch der Anwendung einer experimentellen Methode zur Bestimmung der Konstitution wasserhaltiger Doppelsalze angesehen werden kann.

Als Vertreter der 1. Gruppe der Verbindungen (mit normaler Färbung) müssen folgende typische Formen angesehen werden:

$(CuCl_2.2H_2O).2RCl$, R = R, Rb, Cs, NH_4;
$(MCl_2.6H_2O).NH_4Cl$, M = Co, Ni;

$(CuCl_2.6H_2O)HgCy_2$;
$(MX_2.nH_2O).2HgCy_2$, M = Co, Ni, X = Cl, Br, CNS,[1]

welche dieselbe Farbe wie die entsprechenden Hydratverbindungen von Kupfer, Kobalt und Nickel haben. Die Ausscheidung des Wassers aus diesen Verbindungen ist von einer scharfen Farbenänderung, in Form einer Vertiefung des Farbentons, begleitet. Sehr wahrscheinlich ist es, dafs zu dieser Gruppe auch viele farblose Derivate des Cyanquecksilbers, wie z. B.

$(MX_2.6H_2O).2HgCy_2$, M = Ca, Sr, X = Cl, Br, J;
$(MgX_2.8H_2O).2HgCy_2$, X = Br, J;
$(LiX.nH_2O).HgCy_2$, X = Br, J;
$(NaJ.2H_2O).HgCy_2$

und andere gehören.

Cyanquecksilber bildet in freiem Zustande keine Hydrate, hat aber die Fähigkeit, sich mit anderen Salzen zu verbinden, indem es dabei die entsprechenden Hydratformen fixiert.

Zur 2. Gruppe, den anomal gefärbten Verbindungen, gehören:

$MCl_2(LiCl.nH_2O)$, M = Cu, Co, Ni;[2]
$CuCl_2(HCl.nH_2O)m$, M = Cu, Co, $m = 1, 2$;[3]
$PbJ_2(LiJ.5H_2O)$;[4]
$PbJ_2(MgJ_2.8H_2O)$;[5]
$PbJ_2(RJ.2H_2O)$, R = K, Rb;[6]
$MJ_2(KJ.1^1/_2H_2O)$, M = Hg, Sn.[7]

Ungeachtet des Wassergehalts haben diese Verbindungen die Farbe der wasserfreien Haloïdsalze von Cu, Co, Ni, Hg, Pb und Sn oder genauer, die Farbe der entsprechenden komplexen Säuren, d. h. der Wasserstoffchlorometallite $MX_2.(HX.nH_2O)m$. Durch Ersatz des Wasserstoffes durch Metalle können daraus die salzartigen Verbindungen der 2. Gruppe abgeleitet werden.

---

[1] Vollkommen analog diesen Wasserverbindungen sind die blau gefärbten Ammoniaksalze $(CuX_2.4NH_3).2HgCy_2$, (X = Cl, Br, CNS). Vergl. VARET, *Compt. rend.* **112**, 585; CLEVE, *Bull. Soc. Chim.* **23**, 72.

[2] MEYERHOFFER, *Sitzungsber. Wien. Akad.* (Abteilung II) (1892) **101**, 599; CHASSEVANT, *Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, 5.

[3] ENGEL, *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 350; *Bull. Soc. Chim.* (1891) [3] **6**, 246; SABATIER, *Compt. rend.* **106**, 1724; **107**, 40, 178.

[4] A. BOGORODSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1894) **26**, 216.

[5] OTTO und DREWES, *Arch. Pharm.* (1891) **228**, 179, 585.

[6] HERTY, *Amer. chem. Journ.* **14**, 107; WELLS, *Z. anorg. Chem.* **3**, 195; **4**, 117, 128.

[7] BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.* [2] **34**, 345, 372; PERSONNE, *Compt. rend.* **54**, 219.

Von dem Studium der Farbe und der Zusammensetzung der Chlorocuprite $CuCl_2(HCl.3H_2O)$ und $CuCl_2$ $(LiCl.2H_2O)$ ausgehend, haben schon ENGEL und MEYERHOFFER[1] auf die Bindung des Wassers in diesen Salzen an HCl und LiCl hingewiesen.

Die Thatsache der „Fixierung" der Hydrate steht unzweifelhaft im Zusammenhang mit der Erniedrigung der Dissociationsspannung und Erhöhung der Temperaturen der Umwandlungspunkte (sog. invariante Systeme) der Hydratverbindungen bei der Bildung von Doppelsalzen, und es ist interessant, dafs die Schlufsfolgerungen über die Wasserverteilung, welche auf Grund der Farbe gemacht werden, auch auf anderem Wege bestätigt werden können, nämlich durch ein vergleichendes Studium der Beständigkeit (Stabilität) von Hydratformen der doppelten Haloïdsalze.

Bekanntlich wird die relative Beständigkeit der Ammoniakverbindungen und Hydratverbindungen durch die Dissoziationsspannungen und die relative Lage der Umwandlungspunkte von Gleichgewichtssystemen charakterisiert. Von diesen Eigenschaften ausgehend, habe ich schon früher gezeigt,[2] dafs die komplexen Haloïdsalze $MXm.nA$ ($A = H_2O$, NH_3) in zwei Hauptgruppen geteilt werden können.

Zur 1. Gruppe gehören die Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle (die Metalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems). Nach den Angaben von ISAMBERT, TROOST, LESCOEUR (über Dissoziationsspannung), J. F. SCHRÖDER,[3] A. J. BOGORODSKY,[4] A. N. FIRSSOW,[5] J. PANFILOW,[6] E. LJUBARSKY[7] (über die Umwandlungspunkte) ist in diesem Falle die Beständigkeit der Ammoniakformen und der Hydratformen desto gröfser, je höher das Atomgewicht der Haloïde ist (vom Chlor zum Jod).

Die 2. Gruppe bilden die Elemente mit sauren Eigenschaften (hauptsächlich die schweren Metalle der 7. Gruppe und der unpaaren Reihen des periodischen Systems), bei denen die umgekehrten

---

[1] ENGEL, *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 380; MEYERHOFFER, *Sitzungsber. Wien. Akad.* (Abt. IIb) **101**, 622.

[2] N. KURNAKOW: „Über die zusammengesetzten Metallbasen", *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1893) **26**, 697, 716; *Journ. pr. Chem.* **51**, 52.

[3] „Über die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkttemperaturen und der Löslichkeit fester Körper" (St. Petersburg 1890), S. 31.

[4] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1893) **25**, 316; (1894) **26**, 209; (1897) **29**, 179.

[5] Ebendaselbst (1893) **25**, 467.

[6] Ebendaselbst (1893) **25**, 262; (1894) **26**, 234.

[7] Ebendaselbst (1896) **28**, 466.

Verhältnisse beobachtet werden: hier sind die Jodverbindungen vom Typus MXm.*nA* im Vergleiche mit den Brom- und Chlorderivate am wenigsten beständig (vergleiche die Angaben von Isambert über die Dissoziationsspannungen der komplexen Ammoniaksalze von Pt und Pd und die Beobachtungen von F. A. Volkmann[1] und E. Ljubarsky[2] über die Umwandlungstemperaturen der Hydratverbindungen von Fe und Zn). In Übereinstimmung damit sind die Jodide von Pt, Pd, Ir, Au, Cu, Cd, Sn, Sb, Bi bis jetzt nur in wasserfreiem Zustande bekannt und in Wasser schwer löslich, während die entsprechenden Chloride Hydrate bilden und leicht löslich sind.

Es ist bemerkenswert, dafs fast dieselbe Einteilung der Metalle in zwei Gruppen auch von J. Thomsen[3] während seiner Untersuchungen über die Lösungswärmen der Haloïdsalze gemacht worden ist. Die Lösungswärme der analogen Verbindungen mit demselben elektronegativen Bestandteil (Cl, Br, J) steigt nach Thomsen mit der Vergröfserung des Atomgewichtes des Haloïds in den Salzen von Mg, Ca, Sr, Br, Na und fällt umgekehrt in den Salzen von Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl.

Da der Wärmeeffekt der Hydratation gewöhnlich positiv ist, so mufs augenscheinlich die Vermehrung oder Verminderung der Lösungswärme (in einem Überschufs von Wasser) in Zusammenhang stehen mit der Verstärkung oder Abschwächung der Hydratationsreaktion während des Lösungsprozesses. Als Beispiel können die Angaben für die Salze des Li (1. Gruppe) und des Cd und Au (2. Gruppe) angeführt werden.

Lithiumsalze.

	Lösungswärme		Die Temperaturen der Umwandlungspunkte der Systeme: $LiX.2H_2O \rightleftarrows LiX.H_2O + H_2O$[7]	
LiCl	+ 8.4 Kal.	J. Thomsen[4]	X = Cl	21.5°
LiBr	+ 11.3 Kal.	A. Bodisko[5]	X = Br	44°
LiJ	+ 14.9 Kal.	A. Bodisko[6]	X = J	80°

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1894) 26, 239.
[2] Ebendaselbst (1896) 28, 475.
[3] J. Thomsen: „Thermochemische Untersuchungen", 2, 216.
[4] Ebendaselbst 2, 185.
[5] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1888) 20, 500.
[6] Ebendaselbst (1889) 21, 7.
[7] Bogorodsky, Ebendaselbst (1894) 26, 215.

Goldsalze.

	Lösungswärme (nach Thomsen)	Anmerkungen
$AuCl_3$	+4.5 Kal.	Giebt ein Hydrat $AuCl_3.2H_2O$
$AuBr_3$	−3.8 Kal.	Ist nur in wasserfreiem Zustande bekannt.

Zinksalze.

	Lösungswärme (nach Thomsen)	Die Temperaturen der Umwandlungspunkte[1] (nach E. Ljubarsky)
$ZnCl_2$	+15.6 Kal.	$ZnCl_2.3H_2O$ gegen +4.5°
$ZnBr_2$	+15.0 Kal.	$ZnBr_2.3H_2O$ gegen −2.5°
ZnJ_2	+11.3 Kal.	$ZnJ_2.4H_2O$ gegen −7°

Auf diese Weise sind die Veränderungen in der Stabilität der Hydratformen, als Funktion des Atomgewichtes der Haloïde, in festen und flüssigen Phasen der Gleichgewichtssysteme derselben Gesetzmäſsigkeit unterworfen. Der Versuch zeigt, daſs man ebensolche Beziehungen auch in Haloïddoppelsalzen unterscheiden kann; z. B. kann man nach den Beobachtungen von Remsen und Herty[2] an den Haloïdoplumbiten von Kalium

$PbCl_2.KCl$,
$PbBr_2(KBr.H_2O)$,
$PbJ_2(KJ.2H_2O)$

die Vergröſserung der Stabilität der Hydrate mit dem Steigen des Atomgewichts des Haloïds deutlich konstatieren. Dieser Umstand ist für die Bindung des Wassers an das Haloïdalkalimetall (in Übereinstimmung mit der gelben Farbe des Salzes $PbJ_2.KJ.2H_2O$) beweisend. Analoge Veränderungen beobachtete Wheeler[3] an den Salzen von Tellur, entsprechend TeX_4:

$TeCl_4.2KCl$,
$TeBr_4.(KBr.H_2O)_2$,
$TeJ_4(KJ.H_2O)_2$.

Das beständigste Hydrat bildet die Jodverbindung. Lithium, Natrium, Magnesium und andere Metalle, deren Haloïdsalze mit

[1] E. Ljubarsky, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* (1896) 28, 475.
[2] Herty, *Amer. chem. Journ.* 14, 107; *Z. anorg. Chem.* (1892) 1, 463.
[3] *Z. anorg. Chem.* (1893) 3, 429.

Wasser leicht Verbindungen bilden, zeigen dieselben Eigenschaften auch in den verschiedenen Doppelsalzen.

Umgekehrt, in den blauen Verbindungen $(CuX_2.2H_2O).2KCl$, führt der Ersatz des Chlors durch Brom zur Bildung von dunkelbraunen wasserfreien Verbindungen vom Typus $CuBr_2.RBr$, denn $CuBr_2$ giebt ein viel weniger beständiges Hydrat als $CuCl_2$.

Eine derartige Übereinstimmung der Resultate, welche mittels zweier von einander unabhängiger Methoden erhalten werden, läſst annehmen, daſs wir in diesem Falle auf dem richtigen Wege zur Erkennung der Struktur der Haloïddoppelsalze sind.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Berg-Instituts der Kaiserin Katharina II.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1898.

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Von

Clemens Winkler.

Durch Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman[1] hat vor kurzem eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Nickels, durch Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter[2] eine solche des Atomgewichtes des Kobalts stattgefunden. In beiden Fällen war das angewendete Verfahren das gleiche: Das im Zustande möglichster Reinheit dargestellte schwammförmige Metall wurde durch Erhitzung in trockenem Bromdampfe in Bromid übergeführt, dieses bei hoher Temperatur der Sublimation in einem Strome von Stickstoff und Bromwasserstoff unterworfen und später in einem geeigneten, Wasseranziehung ausschliefsenden Apparate nach nochmaligem Trocknen in dem nämlichen Gasstrome und darauffolgendem Erkaltenlassen in reinem Stickstoff in einem Wägegläschen zum Abschlufs gebracht, worauf die Bestimmung seines Bromgehaltes durch Überführung desselben in wägbares Silberbromid erfolgte. Sofern bei der Sublimation ein geringes Basischwerden des Bromids nicht vermieden werden konnte, gelangte das gebildete Oxyd zur Bestimmung und zum Abzug. Die so erhaltenen Mittelwerte betrugen, wenn O = 16.00, Ag = 107.93 gesetzt wird, für

	O = 16.00:	H = 1.00 (O = 15.88):
Ni	= 58.69	58.25
Co	= 58.99	58.55

Wenn ich in Nachfolgendem diesen Zahlen die Ergebnisse meiner eigenen Bestimmungen gegenüberstelle, so bediene ich mich dabei der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Werte.

[1] Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman, *Proc. Amer. Acad.* (1897) **33**, 97; siehe auch *Z. anorg. Chem.* **16**, 167.

[2] Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **33**, 115.

Der von mir[1] eingeschlagene Weg zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt bestand in der Behandlung der aus ihren mit grofser Sorgfalt gereinigten Lösungen elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit überschüssigem reinen Jod unter gleichzeitiger Zugabe von Wasser, und Rücktitrierung des nach vollzogener Jodidbildung verbliebenen Jodüberschusses mit thioschwefelsaurem Natrium. Die auf solche Weise gefundenen Atomgewichte betrugen, wenn der damaligen Annahme gemäfs J = 126.53 gesetzt wurde, im Mittel

Ni = 58.7155.
Co = 59.3678.

Dieselben erleiden, wenn man sie auf das jetzt gültige Atomgewicht des Jodes von J = 125.90 bezieht, eine Erniedrigung auf

Ni = 58.4231,
Co = 59.0722,

sind aber auch dann noch beträchtlich höher, als diejenigen, welche die Bestimmungen von Richards und Cushman, beziehentlich Richards und Baxter ergeben haben.

So wenig ich nun die Sorgfalt verkenne, mit welcher die genannten amerikanischen Forscher sich der Durchführung ihrer Aufgabe angenommen haben, und so fern es mir liegt, an ihren Arbeiten abfällige Kritik üben zu wollen, so kann ich doch nicht umhin, hervorzuheben, dafs die von ihnen benutzte Methode nicht auf gleich einwurfsfreier Grundlage beruht, wie die von mir angewendete. Es mag dahingestellt bleiben, ob die bei hoher Temperatur in einem Porzellanrohr vorgenommene Sublimation von Bromiden der Schwermetalle sich wirklich ohne jeden Angriff des Porzellans oder seiner Glasur, also ohne alle Verunreinigung des Sublimates durch fremde Bromide, ausführen läfst; wohl aber erscheint es beachtenswert, dafs diese Sublimation und ebenso die hinterherige Trocknung des Bromides nicht in neutraler Atmosphäre, sondern in einem aus Stickstoff und Bromwasserstoff bestehenden, also sehr sauren Gasstrom stattgefunden hat, und dafs deshalb, obwohl das Erkalten in reinem Stickstoff erfolgte, die Möglichkeit des Haftenbleibens von etwas Bromwasserstoff am Bromid nicht ausgeschlossen erscheint. Es wird sogar gesagt, dafs viel Bromwasserstoff zugegen sein müsse, wenn der Entstehung von Oxyd

---

[1] Cl. Winkler, *Z. anorg. Chem.* 8, 1 und 291.

mit Sicherheit vorgebeugt werden solle. Sobald aber Bromwasserstoff, wenn auch nur in geringfügiger Menge, zur Zurückhaltung gelangt, mufs der Bromgehalt des Bromids zu hoch und dementsprechend das Atomgewicht des Metalls zu niedrig gefunden werden. Selbst bei Anwendung eines mit Bromwasserstoff beladenen Stickstoffstromes ist es, wenigstens beim Nickel, nicht gelungen, ein völlig oxydfreies Bromid zu erhalten, und es hat deshalb das gebildete Oxyd bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen. Auch hierin liegt eine Schwäche des Verfahrens, dieselbe Schwäche, die demjenigen anhaftete, dessen ich[1] mich anfänglich bedient hatte, und welches auf der Überführung der elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle in neutrale Chloride beruhte.

Unzulässig vom Standpunkte des Analytikers erscheint endlich die Abfiltration des Silberbromids im Gooch'schen Tiegel unter Rückwägung der vom Waschwasser mitgerissenen Asbestfasern.

Fehlerquellen solcher oder anderer Art weist das von mir zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt angewendete Verfahren nicht auf, denn es gründet sich auf das einfache Zusammenwirken elementarer Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur unter einer chemisch indifferenten Flüssigkeit in dichtgeschlossenem Gefäfse. Niederschlagsbildung tritt nicht ein, Filtration ist nicht nötig; die einzige Operation, die sich an den Vollzug der Reaktion anschliefst, ist die Rückmessung des verbliebenen geringen Jodüberschusses mit einer Lösung von thioschwefelsaurem Natrium von bekanntem Wirkungswerte und die Genauigkeit dieser ist über jeden Zweifel erhaben. Somit erscheint die von mir benutzte Methode als im Prinzip unanfechtbar, vorausgesetzt natürlich, dafs die zur Anwendung gelangenden Elemente wirklich rein sind. Bezüglich des Nickels und Kobalts läfst sich solches mit voller Bestimmtheit behaupten. Aus ihren sorgfältig gereinigten Lösungen elektrolytisch abgeschieden, stellten diese Metalle dünne, prachtvoll glänzende Bleche dar, deren äufseres Ansehen schon ihre Reinheit bekundete. Die Spur Oxyd, welche, was namentlich vom Kobalt gilt, denselben anhaften kann, wurde ihnen durch hinterheriges Erhitzen in einem Strom von reinem Wasserstoff entzogen, und dafs hierbei keine bemerkenswerte Aufnahme von Wasserstoff stattfindet, ist durch den vergleichenden Versuch mit Eisen erwiesen worden.[1] Andererseits

[1] Cl. Winkler, *Z. anorg. Chem.* 4, 21.
[2] Cl. Winkler, *Z. anorg. Chem.* 8, 291.

gehört das Jod zu denjenigen Elementen, deren Reindarstellung unschwer möglich ist, und ich bin berechtigt anzunehmen, daſs das von mir verwendete Präparat, welches vor seiner wiederholten, sehr sorgfältig geleiteten Sublimation im innigen Gemenge mit frischgeglühtem Jodkalium wochenlang der Trocknung im Exsikkator unterworfen gewesen war und bei der Verflüchtigung nicht den mindesten Rückstand hinterlieſs, frei von Wasser und anderen Verunreinigungen war. Allerdings ist erfahrungsgemäſs gerade ein Rückhalt des Jodes an Wasser schwierig zu beseitigen und deshalb würde das inzwischen bekannt gewordene, von Bevan Lean und W. H. Whatmough[1] herrührende Verfahren zur Darstellung von absolut trockenem Jod aus Kupferjodür mir für meine Arbeiten sehr willkommen gewesen sein.

Jedwede Verunreinigung des Jodes muſs zur Folge haben, daſs das damit bestimmte Atomgewicht eines Metalles zu hoch ausfällt; da aber das von mir benutzte Jod, wenn überhaupt, nur höchst geringfügige Mengen von Fremdkörpern enthalten konnte, so erscheint bei den damit ausgeführten Bestimmungen ein erheblicher Fehler ausgeschlossen. Dafür spricht auch der Umstand, daſs die mit dem nämlichen Jod durchgeführte Bestimmung des Atomgewichtes des Eisens auf den als richtig anerkannten Mittelwert von 56.05 (J = 126.53) oder 55.77 (J = 125.90) führte.[2]

Im übrigen erheben die von mir durchgeführten Bestimmungen der Atomgewichte von Nickel und Kobalt nicht den Anspruch, Präzisionsarbeiten im strengsten Sinne des Wortes zu sein. Sie erfolgten im Anschluſs an eine andere Arbeit,[3] welche die Frage nach der von Gerhard Krüss und F. W. Schmidt[4] vermuteten Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und der Existenz eines neuen Elementes in denselben zum Gegenstand hatte. Vor allem aber war es mir ursprünglich darum zu thun, festzustellen, ob und inwieweit die Atomgewichte der beiden genannten Metalle von einander abweichen, denn die Annahme, daſs sie gleich groſs sein könnten, erschien im Hinblick auf das Gesetz der Periodizität fast unhaltbar. Aufschluſs hierüber stand von ihrer Neubestimmung nach genau demselben Verfahren und unter Einhaltung möglichst gleicher Ver-

[1] Bevan Lean und W. H. Whatmough, *Proc. Chem. Soc.* 1897/98, Nr. 187, 5—6; *Chem. Centralbl.* 1898, 551.

[2] Cl. Winkler, *Z. anorg. Chem.* 8, 291.

[3] Cl. Winkler, *Z. anorg. Chem.* 4, 10.

[4] Gerhard Krüss und F. W. Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 11 und 2026, ferner *Z. anorg. Chem.* 2, 238.

hältnisse zu erwarten, weil anzunehmen war, daſs sich dann auch die unvermeidlichen Fehler in den gleichen Grenzen bewegen würden. Daſs die anfänglich von mir erhaltenen Zahlen zu hoch gewesen sind, ist aus den von mir selbst erörterten Gründen nicht zu bezweifeln, dafür aber, daſs auch die nach der vorerwähnten Jodmethode ermittelten sich erheblich von der Wahrheit entfernen könnten, liegt, zur Zeit wenigstens, kein triftiger Grund vor. Immerhin erscheint die Wiederholung der auf letztgedachtem Wege durchgeführten Bestimmungen mit denkbar reinstem Jod und unter Beobachtung aller zur Erreichung der höchsten Genauigkeit erforderlichen Maſsregeln sehr wünschenswert, und ich kann nur bedauern, daſs anderweite Inanspruchnahme mir dieselbe unmöglich macht.

In allen Fällen ist von mir das Atomgewicht des Kobalts höher als dasjenige des Nickels gefunden worden. Dieses Ergebnis hat unter Hinweis auf das Gesetz der Periodizität, demzufolge eher das Gegenteil zu erwarten sein sollte, vielfache Anfechtung erfahren. Die von Richards und Cushman beziehentlich Richards und Baxter vorgenommenen Bestimmungen haben, wenn auch bei geringer Abweichung, ebenfalls für das Kobalt den höheren Wert ergeben und dieser Ausfall dürfte besondere Beachtung verdienen.

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der kgl. Bergakademie, 6. März 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1898.

Bücherschau.

Die Hauptthatsachen der Chemie, von E. Harnack. Für das Bedürfnis des Mediziners sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt. Zweite, neu bearbeitete Auflage. Hamburg und Leipzig, Leop. Voss. 156 Seiten. geb. 2 Mark 50 Pf.

Wenn das vorliegende Buch auch nicht für Chemiker, sondern für Mediziner bestimmt ist, so ist es doch auch für den Chemiker, ganz besonders aber für den Physiko-Chemiker von Bedeutung, weil es nämlich ein beredtes Zeugnis dafür ablegt, dafs die Mediziner mehr und mehr die Errungenschaften der modernen allgemeinen Chemie würdigen und für ihre Wissenschaft zu nutze zu machen suchen.

In der Vorrede klagt der Verf., der als Mediziner für Mediziner schreibt, über den aufserordentlich geringen Nutzen, den die Medizin Studierenden meist nur von dem chemischen Unterricht haben, und er hält zur Abstellung dieses Übelstandes gegenüber dem schrankenlosen Anwachsen des chemischen Detailstoffes eine Reform des chemischen Unterrichts dringend geboten. Er fordert, es solle das Hauptkolleg über Chemie, namentlich aber über organische Chemie, für Chemiker und Mediziner gesondert gelesen werden, aufserdem aber für die Mediziner die Teilnahme an qualitativ chemischen Übungen obligatorisch gemacht werden; „... der praktische Arzt ohne chemische Kenntnisse ist in seiner Thätigkeit am Krankenbette oder in der Gesundheitspflege wie ein einarmiger zu betrachten.“

Man wird dem Verf. rückhaltslos zustimmen müssen, dafs im chemischen Unterrichte in der Regel viel zu viel des chemischen Detailstoffes gebracht wird, während allgemeine Gesichtspunkte in den landläufigen Vorlesungen und in den meisten Lehrbüchern verhältnismäfsig nur selten hervorgekehrt werden. Das gilt aber nicht nur von den Vorlesungen und Lehrbüchern, welche die anorganische und organische Chemie zum Gegenstande haben, die also auch für den Mediziner mit bestimmt sind, das gilt in fast noch höherem Grade auch von den Vorlesungen und Lehrbüchern, welche spezielle Teile der Chemie, z. B. die analytische Chemie behandeln. Für die Mediziner wenigstens hierin Wandel zu schaffen, hat sich der Verf. des vorliegenden Leitfadens bemüht, und als Mittel zu seinem Zweck — und das erscheint dem Referenten als das Interessanteste an dem Buche — hat er es vorteilhaft gefunden, die neuesten

Errungenschaften unserer Kenntnis von der Konstitution wässeriger Salzlösungen nach Möglichkeit zu verwerten. Aber der Leser wird nicht nur mit der Lehre von den freien Ionen bekannt gemacht, es wird ihm auch wieder und immer wieder an Beispielen gezeigt, wie diese Lehre im stande ist, zwar längst bekannte, aber bislang unverstandene Thatsachen im einzelnen zu erklären und von allgemeinen Gesichtspunkten aus zusammenzufassen. Wenn der Verf. hierin auch noch hätte mit bestem Erfolge bedeutend weiter gehen können, so ist doch mit Genugthuung zu bemerken, daſs diejenigen Wissenschaften, deren Vertreter nur im Nebenamt Chemiker sind, schon den gröſsten Nutzen aus der neuesten Entwickelung der theoretischen, der allgemeinen Chemie ziehen, einen gröſseren Nutzen beinahe, als vielfach die Chemie selbst; der Mineraloge, der Physiologe, der Mediziner gehen hier dem Chemiker mit nachahmenswertem Beispiele voran. — Der Referent möchte den Verf. noch unter anderem darauf aufmerksam machen, daſs die Bezeichnung „hydrolytische Spaltung“ statt Ionenspaltung oder, noch kürzer, Ionisation, wie er sie S. 16 und an anderen Stellen gebraucht, zu bösen Miſsverständnissen Anlaſs geben kann, indem man unter Hydrolyse doch etwas ganz anderes versteht, und Ionisation ja auch in anderen, als wässerigen Lösungen vorkommt.

Der Druck und die sonstige Ausstattung des Buches sind gut.

F. W. Küster.

Tabellen zur chemischen Analyse zum Gebrauch im Laboratorium und bei der Repetition, von O. Wallach. Dritte Auflage. Bonn, A. Marcus & E. Weber, 1898. 63 Seiten.

Die vorliegende dritte Auflage der allbekannten und mit Recht weit verbreiteten Tabellen unterscheidet sich von der vorhergehenden nur sehr wenig. Den Referenten hat es mit besonderer Genugthuung erfüllt, daſs der Verf. die Atomgewichte der Elemente sachgemäſs auf Sauerstoff = 16 bezogen hat — ein Vorgehen, das seine Wirkung im Hinblick auf die Stellung, die der Verf. in der Wissenschaft einnimmt, nicht verfehlen wird.

Das Format der Tabellen ist dasselbe geblieben, die äuſsere Ausstattung womöglich noch gediegener geworden. *F. W. Küster.*

Repetitorium der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten, von C. Arnold. Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. Hamburg und Leipzig, Leop. Voss, 1898. XII und 616 Seiten.

Die neue Auflage des weit verbreiteten Buches ist durch Kapitel über **Aggregatzustände** und **Physikalische Gemische**, sowie durch zahlreiche Anmerkungen aus dem Gebiete der allgemeinen Chemie erweitert worden; die Einteilung der heterocyklischen Verbindungen ist neu bearbeitet.

Die Thatsache, daſs das Werk in nur 13 Jahren schon acht Auflagen erlebt hat, ist der beste Beweis dafür, daſs es den Kreisen, für welche es bestimmt ist, gute Dienste leistet. Die Ausstattung des Buches ist eine gediegene.

F. W. Küster.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, Anorganische Chemie in 3 Bänden Herausgegeben von K. Kraut. Register, herausgegeben und bearbeitet von A. Hilger, R. Weinland und P. Metzger (Heidelberg, bei C. Winter). 81 Seiten. 2 Mark.

Durch das Erscheinen des vorliegenden Registers ist die sechste, umgearbeitete Auflage des bekannten und viel gebrauchten Handbuches abgeschlossen. Während in den älteren Teilen des Handbuches selbst noch die ältere, binäre Bezeichnungsweise der Verbindungen angewendet ist, berücksichtigt das Register nur die gegenwärtig übliche Nomenklatur, was im Interesse der Einheitlichkeit und Kürze durchaus zu billigen ist. Der Druck des Registers ist ein klarer und übersichtlicher, Vorzüge, die man nicht immer bei Registern chemischer Werke antrifft. Ein gutes Register macht ein gutes Werk ja erst recht brauchbar. *F. W. Küster.*

---

v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie, 9. Auflage, neu bearbeitet von H. Klinger. (Bonn, bei Fr. Cohen) XII und 526 Seiten, mit 89 Holzschnitten und einer Spektraltafel. 10 Mark.

Der Herausgeber des mit Recht so gut eingeführten Lehrbuches hat sich nicht veranlafst gesehen, das Erscheinen der neuen Auflage zu weiter gehenden Änderungen zu benutzen. Besonders anzuerkennen ist es; dafs er der so leicht zu verstehenden Versuchung, den Umfang des Buches von Auflage zu Auflage anwachsen zu lassen, dauernd widersteht — denn zunehmende Dickleibigkeit ist bekanntlich der Fehler, an welchem die meisten unserer Lehrbücher zu Grunde gehen. Ein Lehrbuch soll eben kein Handbuch sein. Auch in dem vorliegenden Lehrbuche würde man noch so manches gern missen können und dadurch Raum gewinnen für vieles, was wichtig ist, und bisher noch vollständig fehlt. So würde schwerlich jemand eine Lücke empfinden, wenn die „Grundzüge der Krystallographie" ganz fortfielen, denn sie dürften doch kaum Gegenstand des chemischen Unterrichtes sein. Auch dürfte es dem Buche zum Vorteil gereichen, wenn die Einleitung immer noch mehr in den Text hineingearbeitet würde. Man sollte schon aus pädagogischen Gründen in einem Lehrbuche die hier behandelten Dinge erst da bringen, wo sich das Bedürfnis dafür einstellt. Anders natürlich in einem Handbuche. Wenn der Verfasser auch sichtlich bestrebt ist, in der Darstellung möglichst allgemeine Gesichtspunkte hervorzukehren, so könnte hierin mit Vorteil doch wohl noch weiter gegangen werden. Namentlich erscheint es zeitgemäfs, den neuen Lehren einen angemessenen Raum zu gewähren, welche die Grundlage des wissenschaftlichen Ausbaues der analytischen Chemie geworden sind. In dieser Richtung kann und mufs noch vieles geschehen. — Wenn in der vorliegenden Auflage noch die Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit und unter Benutzung des unhaltbaren Verhältnisses $H : O = 1 : 15.96$ bezogen sind, so ist das zwar nicht zu rechtfertigen, jedoch wird, so weit der Referent unterrichtet ist, schon in der nächsten Auflage der Sauerstoff in sein natürliches Recht eingesetzt werden. Es erscheint von grofser Wichtigkeit, dafs in einem Lehrbuche, dem der gröfste Teil des chemischen Nachwuchses seine Aus-

bildung verdankt, auch derartige Prinzipienfragen eine entsprechende Würdigung finden.

Druck und Ausstattung der neuen Auflage ist eben so sorgsam und gediegen, wie bei den vorhergehenden.

F. W. Küster.

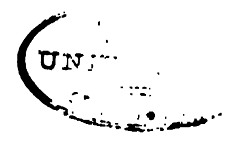
Hilfsbuch für chemische Praktikanten, von B. Philips. (Stuttgart, bei Ferd. Enke, 330 Seiten mit 263 Figuren im Text, geh. 8 Mark.)

Der Verfasser beabsichtigt mit dem vorliegenden Hilfsbuch dem Studierenden Anleitung zur Ausführung allgemeiner Operationen und zur Anwendung chemischer Methoden zu geben, ihn in die Technik des chemischen Arbeitens einzuführen, jedoch sind die speziellen Methoden des Analytikers und des physikalischen Chemikers von vorn herein von der Darstellung ausgeschlossen worden. Besonderes Gewicht hat der Verfasser auf die ausführliche Erläuterung von Apparaten gelegt.

Das Buch ist im Vergleich zu dem, was es bietet, etwas sehr umfangreich geraten, eine Thatsache, die seiner Verbreitung nicht gerade förderlich sein dürfte. Es kommt das daher, daſs es so manches enthält, was der Studierende, der chemische Praktikant — und für den ist es doch bestimmt — sicher nun und nimmer mehr braucht, was bei seinen Laboratoriumsarbeiten nie vorkommen wird. Hierher gehört z. B. fast das ganze Kapitel über Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen, ganz besonders aber der Abschnitt über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes aus der Ausströmungsgeschwindigkeit. Der 26 Seiten lange Abschnitt über die Wage enthält viele konstruktive Details, die dem Wagenbauer zu wissen sicher nützlich und nötig sind, die aber zur Technik des chemischen Arbeitens nicht gehören.

Aber abgesehen von dieser all zu groſsen Breite einzelner Kapitel enthält das Buch eine groſse Fülle wertvoller Anleitungen nicht nur für den angehenden, sondern auch für den fertig ausgebildeten Chemiker. Es wird ohne Zweifel ein oft benutzter Berater in unseren chemischen Laboratorien werden, so daſs eine bald erforderlich werdende 2. Auflage dem Verfasser Gelegenheit zur weiteren Durcharbeitung seines Werkes bieten dürfte. Leider sind dem Referenten schon bei flüchtiger Durchsicht weniger Seiten des Buches eine ganze Reihe oft recht bedenklicher Irrtümer aufgefallen. Schon auf Seite 2 sind die Beziehungen von qm: qdm: qcm: qmm ganz falsch angegeben, und ebenso irrt sich der Verfasser wenn er 1 cbmm = 0.0001 Liter setzt. Die so wichtige Figur 3 ist falsch gezeichnet. In der Darlegung der Gesetze der Wage sind einige Ungenauigkeiten vorhanden, und die 4 Dezimalstellen auf Seite 29 sollten dem Verfasser Anregung geben, in die 2. Auflage ein Kapitel über die kritische Benutzung von Beobachtungsresultaten mit aufzunehmen; man soll den Praktikanten natürlich zur sorgfältigsten Arbeit erziehen, aber man soll ihn nicht geradezu anleiten „Mücken abzuseihen und Kamele zu verschlucken“. Die Anleitung zur Benutzung der Kohlrausch'schen Korrektionszahlen (Seite 30) zur Reduktion von Wägungen auf den luftleeren Raum ist falsch; denn die Kohlrausch'schen Zahlen sind nicht Gramme, sondern Milligramme.

F. W. Küster.



Über die Cuprosammoniumbromide und die Cuprammonium-sulfocyanate.

Von

Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold.[1]

In Bezug auf die möglichen Verbindungen des Cuprosammoniums ist unsere Kenntnis keineswegs vollkommen. Viele Verbindungen, welche wir zu finden erwarten, sind in der chemischen Litteratur nicht erwähnt und viele, welche man gefunden hat, sind sehr unvollkommen beschrieben. Die vorliegende Arbeit faſst die Resultate einer Untersuchung zusammen, deren Zweck es war, einige Lücken in dieser Beziehung auszufüllen; insbesondere hofften wir, Cuprosammoniumdoppelsalze zu finden vom Typus $Cu_2(NH_3)_2.BrC_2H_3O_2$, analog den Cupriammoniumverbindungen, welche jüngst hier untersucht worden sind. Während diese letztere Hoffnung ihre thatsächliche Erfüllung noch nicht gefunden hat, ist es uns gelungen‘ vier neue einfache Cuprosammoniumverbindungen darzustellen:

1. $Cu_2(NH_3)_2Br_2$,
2. $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$,
3. $Cu_2(NH_3)_6Br_2$,
4. $Cu_2(NH_3)_5(?)(SCN)_2$,

und ein Cupriammoniumsulfocyanat:

5. $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$.

1. Cuprosammoniumbromid, $Cu_2Br_2.2NH_3$.

Zu seiner Darstellung wurden ungefähr 10 g gefälltes Cuprobromid in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst, und ungefähr 25 ccm Essigsäure hinzugefügt. Alle Operationen wurden mit Hilfe eines komplexen Apparates in einer Wasserstoffatmosphäre

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Binz.

ausgeführt, und die Lösung kam in einer mit Wasserstoff gefüllten Glasglocke über Schwefelsäure zur spontanen Verdampfung. Nach ein bis zwei Tagen schied sich das Bromid in langen, farblosen Krystallen aus. Es erwies sich als ziemlich schwierig, die Substanz trocken in reinem Zustand zu erhalten, da sie sofort nach Entfernen der Mutterlauge mit der gröfsten Leichtigkeit sich zu oxydieren beginnt. Die besten Resultate wurden nach folgender Methode erhalten. Die Glasglocke wurde so eingerichtet, dafs die Mutterlauge abgehebert, und successive Portionen Alkohol und Äther eingeführt werden konnten, während die Krystalle die ganze Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre verblieben. Nachdem so mit Alkohol und Äther gewaschen war, wurde ein Teil des Wasserstoffes herausgepumpt, und die letzten Tropfen Äther verdampften unter vermindertem Druck. In dieser Weise bereitet, wurde die Substanz in Gestalt vollkommen farbloser, langer flacher Prismen erhalten. Wenn vollkommen trocken, ist sie beständig und ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Sie ist natürlich leicht löslich in Ammoniumhydroxyd und in Salpetersäure, setzt aber bei Behandlung mit anderen Mineralsäuren oder mit Essigsäure Cuprobromid ab. Der Luft ausgesetzt und in Berührung mit Wasser oxydiert sich die Substanz in einer etwas eigentümlichen Weise. Die Krystalle nehmen zuerst eine bläulichgrüne Färbung an, werden dann allmählich schön gelb und zeigen schliefslich eine kupferrote Farbe. Diese Veränderung findet nur auf der Oberfläche statt, während die Krystalle im Innern bleiben wie sie sind. Infolge dieser Thatsache war es unmöglich, die Natur der gelben Oberflächenschicht festzustellen.

Cuprosammoniumbromid wurde unter den verschiedensten Umständen wiederholt erhalten bei vielen fruchtlosen Versuchen zur Darstellung des Doppelsalzes $Cu_2(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$. Von den möglichen Verbindungen, welche aus Mischungen von oxydulhaltigem Kupfer, Ammoniak, Brom und Essigsäure erhalten werden können, scheint das einfache Bromid zwischen —10 und 25° das bei weitem am wenigsten lösliche zu sein.

Bei den Analysen wurde das Brom als Bromsilber bestimmt, nachdem die Substanz in Ammoniumhydroxyd gelöst, das Kupfer durch Aussetzen an die Luft oxydiert und mit Salpetersäure angesäuert worden war. Das Kupfer wurde in einer neuen Portion nach Eindampfen mit Salpetersäure und Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt. Das Ammoniak wurde über Pottasche destilliert.

Analysen von $Cu_2Br_2.2NH_3$.

I. 0.2459 g Substanz gaben bei der Elektrolyse 0.0963 g Kupfer.

II. 0.2059 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 13.04 ccm $^1/_{10}$-norm. Säure zur Neutralisation.

III. 0.3537 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 22 ccm $^1/_{10}$-norm. Säure zur Neutralisation.

IV. 0.3191 g Substanz gaben 0.3732 g Bromsilber.

V. 0.3045 g Substanz gaben 0.3576 g Bromsilber.

	Berechnet für $Cu_2Br_2.2NH_3$	Gefunden					Mittelwert
		I.	II.	III.	IV.	V.	
Kupfer	39.59	39.24	—	—	—	—	39.24
Ammoniak	10.63	—	10.78	10.61	—	—	10.69
Brom	49.78	—	—	—	49.78	49.97	49.88
	100.00						99.81

2. Cuprosammoniumsulfocyanat, $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$.

Zunächst wurde Cuprohydroxyd dargestellt durch Zufügen eines Überschusses einer Lösung von Natriumhydroxyd zu Cuprochlorid. Das gefällte Hydroxyd wurde ein- oder zweimal gewaschen und in möglichst wenig wässerigem Ammoniak gelöst. Bei Zugabe einer konz. Lösung von Ammoniumsulfocyanat fällt Cuprosammoniumsulfocyanat als weißes krystallinisches Pulver aus. Versuche zur Darstellung größerer Krystalle durch Anwendung verdünnterer Lösungen führten zu keinem Resultat. Die Substanz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und durch Pressen zwischen Filtrierpapier schnell getrocknet. Da die Substanz in fein verteiltem Zustand ausfällt, so ist es sehr schwer, sie auf diese Art vollkommen und rasch zu trocknen. Infolge der Leichtigkeit, mit welcher sie Ammoniak verliert, kann sie nicht durch Aussetzen an die Luft oder über Schwefelsäure getrocknet werden. Infolgedessen sind die analytischen Resultate etwas zu niedrig, da Spuren von Feuchtigkeit zugegen waren. Die einzige bemerkenswerte Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Zersetzlichkeit. Die meisten anderen Kupferverbindungen mit zwei Molekülen Ammoniak sind außerordentlich beständig, einige behalten all ihr Ammoniak sogar bei 100°. Das Cuprosammoniumsulfocyanat dagegen verliert Ammoniak schnell, sogar bei gewöhnlichen Temperaturen.

In vielen Präparaten, welche einige Zeit gestanden hatten, zeigte sich eine Abnahme auch der Rhodanwasserstoffsäure. Die unten mitgeteilten zwei Analysen stammen von zwei ganz frisch

dargestellten Substanzproben, und selbst sie lassen an Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Es ist möglich, dafs die molekulare Umgestaltung, welche durch den Ammoniakverlust verursacht wird, eine besondere Neigung zur Oxydation hervorruft, wodurch im Verein mit der Unbeständigkeit des Kupferrhodanürs[1] etwas Rhodanwasserstoffsäure freigemacht oder zersetzt werden könnte. Obgleich die Analysen, wie gesagt, nicht exakt sind, so sind sie doch vollkommen genau genug, um die Formel $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$ zu beweisen, denn die gefundenen respektiven Atomverhältnisse sind 1.01 : 1.00 : 1.00, anstatt der theoretischen 1 : 1 : 1.

Bei der Analyse wurde die Sulfocyansäure volumetrisch nach der Methode von Volhard bestimmt, nach Auflösen der Substanz in Ammoniumhydroxyd und Oxydation des Kupfers durch Aussetzen an die Luft.

Analysen von $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$.

I. 0.2504 g Substanz gaben bei der Elektrolyse 0.1133 g Kupfer.

II. 0.2297 g Substanz brauchten 16.09 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung zum Ausfällen der Sulfocyanwasserstoffsäure.

III. 0.2645 g Substanz brauchten 18.60 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung zum Ausfällen der Sulfocyanwasserstoffsäure.

IV. 0.2390 g Substanz brauchten nach Destillation mit Ätzkali 16.57 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

V. 0.2822 g Substanz brauchten nach Destillation mit Ätzkali 19.84 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

	Berechnet für $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	Mittelwert
Kupfer	45.83	45.25	—	—	—	—	45.25
Ammoniak	12.29	—	—	—	11.83	12.00	11.91
Rhodanwasserstoffsäure	41.88	—	40.70	40.86	—	—	40.78
	100.00						97.94

Atomverhältnisse von Kupfer zu Ammoniak zu Rhodanwasserstoffsäure, gefunden = 1.01 : 1.00 : 1.00.

3. Tetrammon-Cuprosammoniumbromid, $Cu_2Br_2(NH_3)_6$. (?)

Diese Verbindung wird dargestellt, indem man trocknes, fein gepulvertes Cuprobromid in ein in Eis befindliches Kugelrohr bringt.

[1] Graham Otto (Michaelis) 3, 892.

und trocknes Ammoniakgas hindurchleitet, bis die Masse gesättigt ist. Das Ammoniak wird unter Wärmeentwicklung absorbiert, wobei das weiſse Cuprobromid sich dunkelbraun färbt und hart und klumpig wird. Um die Sättigung mit Sicherheit zu erreichen, muſs die Masse gelegentlich aus der Röhre genommen und zerrieben werden. Die gesättigte Verbindung ist ein schwarzes Pulver, durch Wasser zersetzbar, löslich in Ammoniumhydroxyd und Salpetersäure. Sie ist auſserordentlich unbeständig und giebt mit gröſster Leichtigkeit Ammoniak ab. Infolgedessen muſs die Substanz eiskalt abgewogen werden, und darum ist auch ihre Analyse durchaus keine zufriedenstellende. Das Kupfer wurde im Rückstand der Ammoniakanalysen bestimmt, so daſs sich mit Sicherheit das Verhältnis des Kupfers zum Ammoniak ergab. Die so erhaltenen Atomverhältnisse zeigen, daſs die oben gegebene Formel wahrscheinlich richtig ist, obwohl die Analysen nicht als hinreichend genau gelten können, um einen einwandsfreien Beweis zu liefern. Es ist unzweifelhaft, daſs die Verbindung mindestens 6 Moleküle Ammoniak enthält.

Analysen von $Cu_2Br_2(NH_3)_6$.

I. 0.3276 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 50.30 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

II. 0.5746 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 87.03 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

III. 0.3276 g Substanz — Rückstand von I — gaben bei der Elektrolyse 0.1027 g Kupfer.

	Berechnet für $Cu_2Br_2.6NH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Mittelwert
Kupfer	32.66	—	—	31.38	31.38
Ammoniak	26.29	26.20	25.84	—	26.02

Atomverhältnis von Kupfer zu Ammoniak, gefunden = 1 : 3.10.

4. Triammon-Cuprosammoniumsulfocyanat, $Cu_2(NH_3)_5(SCN)_2$.

Diese Substanz wird nach einer ähnlichen Methode dargestellt wie sie oben bei der Darstellung der gesättigten Bromverbindung beschrieben wurde. Trocknes Ammoniakgas wird über trocknes, gepulvertes Cuprosulfocyanat geleitet, bis die Masse gesättigt ist, wobei das Cuprosulfocyanat mit Eis gekühlt wird. Die Substanz ist ein schwarzes Pulver und hat keine bemerkenswerten Eigenschaften. Sie ist sehr unbeständig und giebt, der Luft ausgesetzt,

schnell Ammoniak ab. Die einfachste Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Körpers wäre natürlich die, daſs man von einer bekannten Gewichtsmenge Cuprosulfocyanat ausginge, bis zur Sättigung Ammoniak einleitete und in einer geschlossenen Röhre zurückwöge, wobei keine weitere Analyse nötig wäre. Indessen ist diese Methode unausführbar, da im Falle der gesättigten Bromverbindung das Cuprosulfocyanat bei der Absorption des Ammoniaks hart wird und gelegentlich aus der Röhre entfernt und, zur sicheren Erzielung der Sättigung, gepulvert werden muſs. Auch hier sind, wie bei der Bromverbindung, die Resultate der Analysen unbefriedigend wegen der groſsen Unbeständigkeit des Körpers. Das Kupfer wurde in derselben Probe mit dem Ammoniak bestimmt, so daſs das Verhältnis von Kupfer zu Ammoniak sich mit Sicherheit ermitteln lieſs, und nach den so erhaltenen Verhältniszahlen erscheint es als wahrscheinlich, daſs die aufgestellte Formel die richtige ist, ungeachtet der niedrigen Resultate der Analysen. Jedenfalls hat man anzunehmen, daſs die Atomverhältnisse $Cu_2 : (NH_3)_5$ die Minimalmenge des in dem Körper vorhandenen Ammoniaks zum Ausdruck bringen.

Analysen von $Cu_2(SCN)_2(NH_3)_5$.

I. 0.5633 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 83.40 ccm $^1/_{10}$-norm Säurelösung zur Neutralisation.

II. 0.4176 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 57.90 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

III. 0.4176 g Substanz gaben bei der Elektrolyse 0.1571 g Kupfer.

	Berechnet für $Cu_2(SCN)_2.5NH_3$	Gefunden I.	II.	III.	Mittelwert
Kupfer	38.81	—	—	37.62	37.62
Ammoniak	25.97	25.27	23.66	—	24.47

Atomverhältnis von Kupfer zu Ammoniak, gefunden = 2 : 5.05.

5. Diammon-Cupriammoniumsulfocyanat, $Cu(SCN)_2(NH_3)_4$.

Auſser der Darstellung der soeben beschriebenen Cuprosammoniumverbindung gelang uns auch die Darstellung eines neuen Cupriammoniumsulfocyanats, welches 2 Moleküle Ammoniak mehr enthält, als das von Meitzendorf[1] entdeckte. Unser neuer Körper

[1] *Pogg. Ann.* **56**, 63 und 92.

wurde dargestellt durch Behandeln von 10 g Cupribromid mit ungefähr 15 ccm starken Ammoniumhydroxyds und Auflösen des entstandenen Cupriammoniumbromids durch Zufügen von ein wenig Essigsäure. Das Zufügen einer gesättigten Lösung von ammoniakalischem Sulfocyanat zu dieser Mischung verursachte die Fällung einer blauen basischen Verbindung, welche durch Hinzufügen von Ammoniumhydroxyd aufgelöst wurde. Aus der Lösung schieden sich bald tiefblaue Krystalle aus. Diese wurden mit Alkohol und Äther gewaschen und durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Waschen mit Alkohol und Äther darf nicht zu lange fortgesetzt werden, sonst verlieren die Krystalle ihr glänzendes Aussehen und bedecken sich mit einer Schicht weifslichen basischen Salzes. In dieser Weise dargestellt, erscheint die Verbindung in sehr glänzenden, tiefblauen Krystallen. Der Luft ausgesetzt verlieren die Krystalle sofort Ammoniak; zugleich büfsen sie ihren Glanz ein, und ihre Farbe wird hellblau. Das Salz wird durch Wasser und verdünnte Säuren zersetzt; es ist löslich in siedender konzentrierter Salzsäure, in starker, kalter Salpetersäure und in Ammoniumhydroxyd.

Analysen von $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$.

I. 0.2540 g Substanz gaben bei der Elektrolyse 0.0641 g Kupfer.

II. 0.2064 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 33.71 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

III. 0.3454 g Substanz mit Ätzkali destilliert brauchten 55.20 ccm $^1/_{10}$-norm. Säurelösung zur Neutralisation.

IV. 0.1839 g Substanz brauchten 14.71 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung zur Fällung der Sulfocyanwasserstoffsäure.

V. 0.3555 g Substanz brauchten 28.38 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung zur Fällung der Sulfocyanwasserstoffsäure.

	Berechnet für $Cu(SCN)_2.4NH_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	Mittelwert
Kupfer	25.63	25.23	—	—	—	—	25.23
Ammoniak	27.52	—	27.81	27.26	—	—	27.54
Sulfocyanwasserstoffsäure	46.85	—	—	—	46.48	46.40	46.44
	100.00						99.21

Die Zahl der Cuprammoniumverbindungen, wozu die beiden Klassen des Cupro- und Cupriammoniums gehören, scheint fast

unbegrenzt zu sein. Sobald eine grofse Reihe von Daten vorliegt, werden wir besser als jetzt in der Lage sein, die Konstitution dieser interessanten Körper zu bestimmen, und ihre Analogie mit krystallwasserhaltigen Salzen einerseits und ihre Beziehungen zu den beständigen Kobaltaminverbindungen andererseits zu erklären. Gegenwärtig kann man nichts Besseres thun, als das vorhandene, auf sie bezügliche experimentelle Material zu vermehren.

Cambridge, Mass., Chem. Laboratorium des Harvard College, Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1897.

Über den Oxydationszustand des Mangans beim Ausfällen nach dem Chloratverfahren.

Von

F. A. Gooch und Martha Austin.[1]

Hannay,[2] welcher zuerst die Ausfällung des Mangans aus salpetersaurer Lösung durch Kaliumchlorat vorschlug, giebt an, dafs die Fällung vollständig ist, dafs aber das dargestellte Oxyd keine konstante Zusammensetzung hat. Während also das Ausfällen nach dieser Methode beim Trennen des Mangans von anderen Substanzen ausgezeichnete Dienste thut, war Hannay der Ansicht, dafs auf die Analyse des Sauerstoffwertes des Oxyds zur Bestimmung des Mangans kein Verlafs sei. Beilstein und Jawein,[3] welche später dieselbe Methode vorschlugen, sahen den Niederschlag als das Oxyd MnO_2 an. Hannay's Reaktion wurde unabhängig davon von Hampe[4] und Ford[5] zu der Methode entwickelt, welche als „Chloratverfahren" zur Bestimmung von Mangan bekannt ist. Die Diskussion über die genaue Oxydationsstufe des gefällten Oxyds war vor zehn Jahren sehr lebhaft und bis zum heutigen Tage hört man gelegentlich ihre Nachklänge; und doch finden wir in all diesen Diskussionen keinen Bericht über eine angemessene Prüfung des Verfahrens mit Zugrundelegung einer exakten Menge eines als rein bekannten Mangansalzes. Die Diskussion drehte sich meistens um den Grad der Oxydation des Niederschlages, aber anscheinend mufs noch ein anderer Umstand berücksichtigt werden, nämlich die Möglichkeit mechanischer Einschliefsung des verhältnismäfsig unlöslichen Chlorats in dem gefällten Oxyd. Was die Existenz der letzteren Fehlerquelle betrifft, so hatten wir im Verlauf unserer Arbeit sehr deutliche Beweise davon,

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Binz.
[2] *Journ. Chem. Soc.* 23, 269.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 1528.
[4] *Chem. Centralbl.* 1885, 714.
[5] *Trans. Inst. Am. Min. Engineers* 9, 347.

der Sauerstoffgehalt des Niederschlages erschien nämlich manchmal so hoch, daſs er nicht anders zu erklären war. Diese Schwierigkeit vermeidet man aber, wenn man die Oxydation durch ein löslicheres Chlorat zu stande kommen läſst, und wir fanden, daſs es bequem und viel sicherer ist, das verhältnismäſsig unlösliche Kaliumchlorat durch Natriumchlorat zu ersetzen. Auſserdem macht die rasche Zersetzbarkeit des Natriumchlorats seinen Gebrauch vorteilhaft.

Betreffs der Vollständigkeit der Fällung machten wir die Erfahrung, daſs die Methode, mit gehöriger Vorsicht angewandt, für praktische Zwecke vollkommen ist. Wenn man nämlich Manganonitrat (frei von Chloriden und Sulfaten) mit starker Salpetersäure (85 cm) und Natriumchlorat (5 g) fünf Minuten lang kocht und dann 15 cm Salpetersäure und noch ein paar Krystalle Natriumchlorat zusetzt und das Erhitzen unterbricht, sobald die Flüssigkeit wieder kocht, so ist die Unlöslichkeit des Mangans so groſs, daſs nach der Filtration durch Asbest und Auswaschen mit Wasser nur unbedeutende Spuren nach dem Abkühlen aus dem Filtrat wiedergewonnen werden können. Die Probe auf Mangan im Filtrat und den Waschwässern wurde angestellt nach dem Verdampfen und Lösen des Rückstandes in destilliertem Wasser durch Behandeln der heiſsen Lösung mit Brom und Ammoniak. In der ersten Spalte der folgenden Tabelle finden sich die Resultate, welche durch Behandeln des aus dem Filtrat gefällten Mangans mit Kaliumjodid und Schwefelsäure erhalten wurden, wobei das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde.

Tabelle I.

$MnSO_4$ angewandt g	Mn im Filtrat durch Behandeln mit KJ gefunden g	Mn im Filtrat durch Behandeln mit As_2O_3 gefunden g
0.3361	Keines	—
0.3361	„	—
0.3361	0.00006	—
0.3361	0.00005	—
0 3361	0.00002	—
0.3361	0.00008	—
0.3361	Keines	—
0.4128	—	0.00003
0.4128	—	0.00003
0.4128	—	Spuren
0.4128	—	„ .

In der zweiten Spalte wurde das gefällte Mangandioxyd durch eine bekannte Menge $^{1}/_{10}$-norm. arseniger Säure reduziert, und der unoxydiert gebliebene Anteil durch Titration mit Jod bei Gegenwart von saurem Kaliumkarbonat bestimmt.

Man sieht, dafs die Menge des der Fällung entgangenen Mangans — welches dem freigewordenen Jod oder der oxydierten arsenigen Säure entsprach — in keinem Fall mehr betrug als 0.0001 g. Offenbar gestattet diese modifizierte Methode der Anwendung des Chloratverfahrens mit Sicherheit eine befriedigend rasche und annähernd vollkommene Ausfällung des Mangans. Unsere Erfahrung hat uns gelehrt, dafs anhaltendes Kochen einen beträchtlichen Verlust von Mangan (0.0010—0.0030 g) zur Folge hat. Dies rührt unseres Erachtens von dem lösenden Einflufs der niederen Stickoxyde her, welche naturgemäfs entstehen müssen (wie es in kochender Salpetersäure stets der Fall ist), nachdem das Chlordioxyd gründlich ausgetrieben ist. Ein Überschufs an Chlorat gegen Ende des Kochens scheint wesentlich zu sein, und eine schwache Gelbfärbung der Lösung, vom Chlordioxyd herrührend, ist eher ein günstiges Zeichen als das Gegenteil. Wir haben es als am zweckmäfsigsten gefunden, die unverdünnte Salpetersäure durch Asbest auf einem durchbohrten Konus mit einer Filtrierfläche von ungefähr 40 qcm zu filtrieren. Die Verdünnung der Salpetersäure vor der Filtration verursacht in etwa eine Auflösung des Mangans, und der so entstehende Verlust, obwohl klein bei rascher Filtration, kann bei Verlängerung der Filtrieroperation bedeutend sein, wie es bei der vom „Verein der Deutschen Eisenhüttenleute“ angenommenen Methode der Fall ist.[1]

Unsere Versuche mit dem Chloratverfahren wurden mit Manganochlorid gemacht, welches nach den in einer früheren Mitteilung enthaltenen Angaben dargestellt worden war, nämlich durch Kochen von Manganochlorid mit Manganokarbonat, Fällen der filtrierten Lösung mit Ammoniumsulfid, Auflösen des ausgewaschenen Mangansulfids in verdünnter Salzsäure, Fällen der so erhaltenen Lösung mit Natriumkarbonat (nach Austreiben des Schwefelwasserstoffes durch Kochen), Auflösen des gröfseren Teiles des Mangankarbonats (nach gehörigem Auswaschen durch wiederholtes Kochen in successiven Portionen Wasser) in möglichst wenig Salzsäure und Kochen der so erhaltenen Lösung mit dem Rest des reinen Karbonats und

---

[1] v. Reis, *Zeitschr. angew. Chem.* **1891**, 376.

Fitration. Der Gehalt der so dargestellten Lösung, welche neutral und wahrscheinlich sehr rein war, wurde festgestellt durch Eindampfen bestimmter Portionen mit Schwefelsäure und Wägen des Rückstandes als normales Sulfat nach dem in der folgenden Mitteilung[1] skizzierten Verfahren.

Offenbar kann man irgend eine Methode, durch welche sich die oxydierende Kraft der höheren Manganoxyde feststellen läfst, anwenden, um den Zustand des bei diesem Chloratverfahren gefällten Mangans zu bestimmen. Bequeme Methoden zur Bestimmung des disponibeln Sauerstoffes in den höheren Manganoxyden sind die jodometrischen Methoden von Bunsen und Pickering. Bunsen's Methode läfst sich bei irgend einem der höheren Manganoxyde anwenden — obwohl sie etwas umständlich ist, da sie die Destillation des durch die Einwirkung von starker Salzsäure auf die Substanz freigewordenen Chlors und seine Auffangung in Jodkalium involviert, wobei man das so in Thätigkeit gesetzte Jod durch Thiosulfat von bekanntem Gehalt bestimmt. Nach Pickering's[2] Methode wird das höhere Oxyd sofort mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, und das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Offenbar ist die letztere Methode auf das weniger klumpige oder feiner verteilte Oxyd beschränkt und sie versagt bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen und allen anderen Substanzen, welche im stande sind, aus angesäuertem Jodid Jod frei zu machen.

Der Vorschlag zu noch einer anderen allgemeinen jodometrischen Methode zur Bestimmung des Sauerstoffwertes der höheren Manganoxyde ergiebt sich aus Deshayes' Titration der Übermangansäure in Salpetersäure durch eine Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt.[3] Beim Ausarbeiten dieses Gedankens machten wir die Erfahrung, dafs die gefällten Oxyde des Mangans ebenso wie das lösliche Permanganat unter gelindem Erwärmen durch arsenige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht reduziert werden können, und dafs die Bestimmung des Überschusses von arseniger Säure durch Titration mit Jod, nach Neutralisation der freien Schwefelsäure durch ein Alkalikarbonat, genaue Zahlen giebt zur Schätzung der oxydierenden Kraft der Manganverbindung. Wir fanden aber, dafs, wenn man das Jod mit dem durch das Alkalikarbonat niedergeschlagenen

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 17, 268.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 37, 128.

[3] *Bull. Soc. Chim.* 29, 54.

Manganokarbonat in Berührung kommen läfst, was sich wenigstens für kurze Intervalle während der Titration der arsenigen Säure bei Gegenwart des suspendierten Karbonats nicht vermeiden läfst, dafs dann die Gefahr einer mehr oder minder erheblichen Reoxydation des Mangankarbonats durch das Jod, und demgemäfs ein Fehler entsteht. Glücklicherweise läfst sich die Schwierigkeit durch Zufügen von genug Weinsäure zu der noch sauren Lösung oder von weinsaurem Alkali vermeiden, um so die Fällung des Mangans bei der nachherigen Neutralisation durch das Bikarbonat zu verhindern.

Indem wir unser Augenmerk nur auf die beiden letzten einfacheren jodometrischen Methoden richteten — die Reduktion des höheren Oxyds durch ein angesäuertes Jodid einerseits und durch arsenige Säure andererseits — stellten wir zuerst einige Versuche an, um die Genauigkeit festzustellen, mit welcher man auf diese Weise das Mangan bestimmen kann. Als Manganverbindung von bekanntem Oxydationsvermögen benutzten wir eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche sorgfältig durch Asbest filtriert und deren Gehalt durch Titration mit Ammoniumoxalat bestimmt worden war, welches seinerseits sich als das genaue Äquivalent eines eigens dargestellten Bleioxalats ergeben hatte. Für jeden Versuch wurde eine bestimmte Menge dieser Lösung einer Bürette entnommen und mit einer Lösung von reinem Manganosulfat behandelt, bis zum Verschwinden der Farbe des Permanganats, wodurch ein Oxydhydrat ausfiel, welches wahrscheinlich der Oxydationsstufe des Dioxyds sehr nahe kam, in jedem Falle aber, welches immer seine thatsächliche Zusammensetzung sein mochte, genau die ursprünglich dem Permanganat eigene Menge disponibeln Sauerstoffes enthielt. In den Versuchen, auf welche sich die nachstehende Tabelle bezieht, wurde der Niederschlag mit einer Lösung von Jodkalium (6 g) und Weinsäure (10 g) behandelt, wodurch das frisch dargestellte Hydrat gerade so leicht aufgelöst wird als durch das Jodid und die Salzsäure von Pickering's ursprünglicher Methode, ohne dafs dabei die Gefahr des Freiwerdens von Jod durch eine andere als die Hauptreaktion so grofs wäre. Aus der Menge des durch Titration mit diesem Sulfat gefundenen Jods haben wir das Gewicht des Mangandioxyds berechnet, welches es in Freiheit setzen würde; und aus einem Vergleich dieses Wertes mit der Menge des Dioxyds, welche theoretisch durch die Umsetzung des bekannten Permanganats und des Sulfats gefällt wird, unter der Annahme, dafs 2 Mol. des ersteren 5 Mol. des hydrierten Dioxyds niederschlagen, mufs der

Fehler des analytischen Verfahrens bei der Anwendung auf die Bestimmung des Mangandioxyds hervorgehen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Annahme, daſs es das Dioxyd ist, welches gefällt wird und nachher auf das Jod wirkt, unter den obwaltenden Umständen nicht ganz zutreffend, da die Fällung in Gegenwart eines Überschusses von Manganoxydulsalz stattfindet; aber für unseren Zweck ist das gleichgültig, denn in der That handelt es sich nur um die oxydierende Kraft einer bekannten Menge Permanganat.

Tabelle II.

Mn theoretisch als MnO_2 durch $KMnO_4$ gefällt	Mn in MnO_2 entsprechend dem gefundenen Jod	Fehler des analytischen Verfahrens (angewandt auf MnO_2) ausgedrückt als Mn
g	g	g
0.1351	0.1347	−0.0004
0.1351	0.1347	−0.0004
0.1351	0.1350	−0.0001
0.1351	0.1353	+0.0002
0.1351	0.1358	+0.0007
0.1351	0.1353	+0.0002

Es ist also einleuchtend, daſs der Hauptfehler der Resultate für die Praxis unbeträchtlich ist, er variiert zwischen den Grenzwerten — 0.0004 g und + 0.0007 auf 0.1351 g Mangandioxyd.

Tabelle III.

Mn durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf $MnSO_4$ als MnO_2 gefällt	Mn in MnO_2 entsprechend dem oxydierten As_2O_3	Fehler des Verfahrens ausgedrückt als Mn
g	g	g
0.1392	0.1396	−0.0004
0.1109	0.1117	−0.0008
0.1112	0.1117	−0.0005
0.1109	0.1117	−0.0008
0.1109	0.1117	−0.0008
0.1117	0.1125	−0.0008

In den Versuchen von Tabelle III wurde das gefällte Oxyd mit einem Überschuſs einer Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt und 5 ccm Schwefelsäure von der halben Stärke behandelt, und das Ganze erhitzt, bis sich das Mangandioxyd aufgelöst hatte. Zu dieser Flüssigkeit wurde Weinsäure (10 g) gefügt, um das Ausfallen des Mangans und die Oxydation durch Jod bei der darauf folgenden Titration zu verhindern; die Säure wurde mit saurem Kaliumkarbonat neutralisiert, und das noch als Oxydul vorhandene Arsen mit Normaljodlösung titriert.

Es ist klar, daſs jedes dieser beiden Reduktionsverfahren, die Einwirkung von angesäuertem Jodid sowohl wie die von arseniger Säure, im stande ist, ziemlich gute Daten zu liefern, wenn wir es mit einem reinen Salze des Mangans zu thun haben. Wenn dagegen das Mangan neben einer beträchtlichen Menge Eisen zu bestimmen ist, was häufig vorkommt, so muſs man notwendigerweise das Mangan davon trennen, bevor man es bestimmt. Zu dem Zweck ist von den allgemein gebräuchlichen Verfahren das „Chloratverfahren“ bei weitem das einfachste und, obwohl viel über dasselbe gestritten worden ist, so ist es gegenwärtig dasjenige Abscheidungsverfahren, welches von praktischen Chemikern am meisten angewandt wird, sei es, daſs die endgültige Bestimmung des Mangans gewichtsanalytisch erfolgt, wie bei der Methode von Ford, oder volumetrisch nach den Verfahren von Volhard, Williams oder Pattinson.

Bestimmte Mengen der Lösung von reinem Manganochlorid wurden aus einer Bürette in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 300 cm Inhalt abgelassen, zur Trockne gedampft und nach dem „Chloratverfahren“ mit den oben näher beschriebenen Modifikationen gefällt. Das Oxyd wurde sorgfältig ausgewaschen, mit dem Asbest wieder in die Flasche gegeben und dann nach einer oder der anderen der beschriebenen Methoden behandelt. Es wurde entweder mit Jodkalium (5 g) und Schwefelsäure (28 g) von halber Stärke behandelt, und das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt, oder es wurde mit einem Überschuſs von ihrem Gehalt nach bekannter arseniger Säure und 10 ccm Schwefelsäure von halber Stärke erhitzt, und dann nach dem Abkühlen, unter Zugabe von 5 g Rochellesalz und Neutralisation mit saurem Kaliumkarbonat, die unoxydiert gebliebene arsenige Säure mit einer bekannten Jodlösung bestimmt. In Tabelle IV finden sich die so erhaltenen Resultate.

Tabelle IV.

Durch Reduktion mit Kaliumjodid.

Mn als Manganochlorid angewandt g	Mn gefunden unter der Voraussetzung, dafs MnO_2 gefällt wurde g	Fehler g	Mn im Filtrat gefunden nach Eindampfen und Behandeln mit Brom und Ammoniak g
0.1225	0.1183	−0.0042	0.00006
0.1225	0.1177	−0.0048	Spuren
0.1225	0.1180	−0.0045	0.00008
0.1225	0.1169	−0.0056	Spuren

Durch Reduktion mit arseniger Säure.

Mn als Manganochlorid angewandt g	Mn gefunden unter der Voraussetzung, dafs MnO_2 gefällt wurde g	Fehler g	Mn im Filtrat gefunden nach Eindampfen und Behandeln mit Brom und Ammoniak g
0.1222	0.1189	−0.0033	Nicht bestimmt
0.1222	0.1191	−0.0031	„ „
0.1222	0.1199	−0.0023	„ „
0.1222	0.1200	−0.0022	„ „
0.1222	0.1186	−0.0036	Keines
0.1222	0.1187	−0.0035	0.0001
0.1222	0.1189	−0.0033	0.0002
0.1222	0.1194	−0.0028	Spuren
0.1222	0.1205	−0.0017	0.0001

Die Resultate zeigen deutlich, dafs, während das Mangan durch die Oxydation beim Chloratverfahren bei sorgfältigem Arbeiten so vollständig gefällt wird, dafs nur unbedeutende Spuren verloren gehen können, dafs doch die Oxydationsstufe nicht als die des Dioxyds angesehen werden kann. Der durchschnittliche Fehler, den man so bei der Bestimmung der bekannten Menge Mangans macht, beträgt mehr als 2 %. Daraus folgt selbstverständlich, dafs die Daten von irgend einer Methode, die auf der Annahme beruht, dafs der Sauerstoffwert der beim Chloratverfahren gefällten Manganverbindung dem des Dioxyds entspricht, notwendigerweise unrichtig sein müssen. Will man daher zur Abscheidung des Mangans das Chloratverfahren anwenden, so ist es offenbar, dafs Vorkehrungen getroffen werden müssen, um das Mangan mit Sicherheit auf eine bestimmte Oxydationsstufe zu bringen, bevor Methoden, welche auf dem Sauerstoffwert des höheren Oxyds beruhen, zur Bestimmung dieses Elementes angewandt werden können. Das Verfahren, bei dessen Ausübung wir anscheinend das Oxyd in einem bestimmten Zustand erhielten, beruht auf den Beobachtungen von Wright und

MENKE,[1] dafs eine im Überschufs vorhandene verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, in Gegenwart von Zinksulfat bei 80° C. und unter gutem Durchmischen, auf Manganosulfat einwirkend ein Oxyd giebt, welches, obwohl mit Alkali verbunden, den Sauerstoff genau im Verhältnis enthält, wie es dem Dioxyd entspricht. $^3/_5$ des Mangans in einem solchen Niederschlag repräsentieren die urprünglich im Mangansalz enthaltene Menge dieses Elementes. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche enthalten, in welchen das Mangan jodometrisch bestimmt wurde, nachdem die Permanganatbehandlung vorhergegangen war.

Bei diesen Versuchen wurde eine Lösung von Manganchlorid von bekanntem Gehalt einer Bürette entnommen, in einem kleinen Becherglas zur Trockne gedämpft und mit Salpetersäure erhitzt, bis sich keine Stickoxyde mehr konstatieren liefsen. Dazu kam starke Salpetersäure, bis das Volumen 85 ccm betrug, dann wurde vorsichtig Natriumchlorat (5 g) hinzugefügt, die Flüssigkeit darauf 5 Minuten gekocht, mehr Salpetersäure (15 ccm) und einige Krystalle des Chlorats eingeführt, und die Lösung wieder auf Siedetemperatur gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit durch Asbest filtriert, mit Wasser gewaschen, und das Oxyd auf dem Asbest und den Gefäfswänden in 2 ccm Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde etwas verdünnt und dann mit 5 ccm starker Schwefelsäure eingedampft, bis keine Salzsäure mehr zurückblieb. Die Lösung des Manganosulfats (nicht mehr als 0.5 g des Salzes) wurde mit Kaliumkarbonat fast neutral gemacht, mit einer Lösung von Zinksulfat (2 g) und einer sorgfältig und frisch filtrierten verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat (1.5 g des Salzes) gemischt; sodann wurde die Flüssigkeit, welche jetzt ungefähr 500 ccm betrug, auf 80° C. erhitzt, und etwas mehr saures Kaliumkarbonat hinzugefügt als hinreichte, um den Rest der anwesenden Säure zu neutralisieren. Der Niederschlag wurde auf Asbest gesammelt und nach sorgfältigem Auswaschen wieder in die Flasche gebracht, in welcher die Fällung stattgefunden hatte. Der Sauerstoffwert des Oxyds wurde nach der einen oder anderen der beschriebenen Methoden bestimmt. In dem einen Fall war die Flasche mit einem paraffinierten Stopfen mit zwei Durchbohrungen versehen; eine derselben enthielt einen WILL-VARRENTRAP'schen Absorptionsapparat (in welche meine Lösung von Kaliumjodid das etwa entweichende Jod auflöste), in der anderen

[1] *Journ. Chem. Soc.* **37**, **36**.

befand sich ein kleiner Scheidetrichter. Schwefelsäure und Kaliumjodid in Lösung wurden durch den Scheidetrichter zugegeben, das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit Thiosulfat titriert — wobei die Menge des freigewordenen Jods berechnet wurde. Die Resultate dieser Arbeit finden sich im ersten Teil von Tabelle V. Im zweiten Fall wurde das in der oben beschriebenen Weise erhaltene Dioxyd durch gelindes Erwärmen mit $^1/_{10}$-norm. Lösung von arseniger Säure reduziert. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren mit saurem Kaliumkarbonat in Gegenwart von Rochellesalz wurde der Überschufs der arsenigen Säure mit Jod bei Gegenwart von Stärke bestimmt. Die Bestimmung nach dieser Methode gab Resultate, welche in dem zweiten Teil von Tabelle V verzeichnet sind.

Tabelle V.

Durch Reduktion mit Kaliumjodid.

Mn als Chlorid angewandt g	Mn gefunden unter der Annahme, dafs MnO_2 das schliefslich erhaltene Oxyd ist g	Fehler g
0.0643	0.0637	−0.0006
0.0643	0.0642	−0.0001
0.0643	0.0642	−0.0001
0.0651	0.0651	0.0000
0.1125	0.1121	−0.0004
0.1125	0.1121	−0.0004
0.1125	0.1120	−0.0005
0.1214	0.1206	−0.0008
0.1214	0.1207	−0.0007
0.1214	0.1223	+0.0009
0.1214	0.1214	0.0000

Durch Reduktion mit Arsenoxydul.

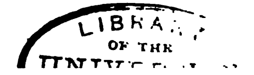
0.1213	0.1212	−0.0001
0.1213	0.1201	−0.0012
0.1213	0.1203	−0.0010
0.1213	0.1208	−0.0005

Diese Resultate zeigen deutlich, dafs bei Innehaltung der zur Beachtung empfohlenen Vorsichtsmafsregeln, nämlich: Verdünnen der Lösung und Erwärmen auf 80° C., Gegenwart von Zinksulfat

und (das Wichtigste von allem) die fast vollständige Neutralisation der freien Säure vor Hinzufügen des Kaliumpermanganats, dafs dann das aus reinem Manganonitrat durch das Chloratverfahren gefällte Mangandioxyd nach der Reduktion durch Behandeln mit Permanganat so nahe auf den vollen Gehalt der durch das Symbol MnO_2 gekennzeichneten Oxydationsstufe gebracht werden kann, dafs sich die Menge des ursprünglich in Arbeit genommenen Mangans mit ziemlicher Genauigkeit aus dem Sauerstoffwert von $^3/_5$ des gefundenen Oxyds berechnen läfst. Wir empfehlen dies Verfahren nicht als eine schnelle analytische Methode; unser Zweck ist erreicht durch Klarstellung der Thatsache, dafs das beim Chloratverfahren gefällte Oxyd nicht das Dioxyd ist, dafs es aber durch Nachbehandlung in dasselbe verwandelt werden kann.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redation eingegangen am 17. März 1897.



Die Bestimmung des Mangans als Sulfat und als Oxyd.

Von

F. A. Gooch und Martha Austin.[1]

Die Bestimmung des Mangans durch Überführen von Salzen dieses Elementes mit flüchtigen Säuren in wasserfreies Sulfat mit Hilfe eines Überschusses von Schwefelsäure, Eindampfen und gelindes Erhitzen, war früher eine anerkannte Methode. Sie wurde aber auf die Autorität von Rose[2] hin bei Seite gesetzt, weil es angeblich Schwierigkeit macht, den Überschufs der Säure zu entfernen, ohne die Zusammensetzung des normalen Salzes zu ändern. So erhielt Oesten, der unter Rose's Anleitung arbeitete, durch Erhitzen des krystallinischen wasserhaltigen Sulfats, $MnSO_4.5H_2O$, Resultate, welche in Kürze und verglichen mit den nach der Rose'schen Sulfidmethode (Glühen des Rückstandes mit Schwefel im Wasserstoffstrom) erhaltenen, folgendermafsen lauten:

$MnSO_4.5H_2O$ Angewandt g	$MnSO_4$ Gefunden g	$MnSO_4$ Berechnet g	$MnSO_4$ Fehler g	MnS Gefunden g	MnS Berechnet g	MnS Fehler g
1.659	1.043*	1.037	+0.006	0.597	0.595	+0.002
	1.023**		−0.014			
1.481	0.934*	0.926	+0.008			
	0.905**		−0.021			
	0.725***		−0.201			
1.430	0.880**	0.893	−0.013	0.509	0.512	−0.003

* Gelinde erhitzt. ** Bei dunkler Rotglut erhitzt. *** Bei starker Rotglut erhitzt.

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Binz.

[2] *Ann. Phys. Chem.* 110, 125.

Die Rückstände, welche nach gelindem Erhitzen des Sulfates übrig blieben, wogen anscheinend einige Milligramm mehr, als es der Fall gewesen wäre, wenn man das Salz in das normale wasserfreie Sulfat übergeführt hätte. Bei höheren Temperaturen wurde das Sulfat braun und verlor überhaupt zu viel an Gewicht. Ein Vergleich der Fehler des Verfahrens, bei welchem das Glühen bei niederer Temperatur stattfand, mit denen der Sulfidmethode rechtfertigt es scheinbar, dafs Rose die erstere Methode zu Gunsten der letzteren verwarf. Bei einer neuen Berechnung dieser Resultate aber unter Benutzung der gegenwärtig gebräuchlichen Atomgewichte — nämlich: Mn = 55, S = 32.06, O = 16 — zeigt es sich, dafs die Fehler der beiden Methoden, wie sie in Oesten's Arbeit enthalten sind, numerisch nicht sehr von einander abweichen, obgleich sie entgegengesetzte Vorzeichen haben.

$MnSO_4.5H_2O$	$MnSO_4$			MnS		
Angewandt g	Gefunden g	Berechnet g	Fehler g	Gefunden g	Berechnet g	Fehler g
1.659	1.043	1.039	+0.004	0.597	0.599	−0.002
1.481	0.934	0.928	+0.006			
1.430				0.509	0.516	−0.007

Das Unsicherste in diesen Versuchen liegt in der heutzutage wohl erkannten Schwierigkeit, das wasserhaltige Manganosulfat, mit welchem die Versuche gemacht wurden, im Zustande eines vollkommen definierten Hydrats zu erhalten.

In der Folge hat Volhard[1] das Sulfatverfahren studiert und gezeigt, dafs Manganosulfat entwässert, von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und in einen bestimmten Zustand für die Wägung als wasserfreies Salz gebracht werden kann, wenn man es sorgfältig und längere Zeit mit einer eigens von ihm konstruierten Vorrichtung erhitzt — einem Ringbrenner, der sich in einer Umhüllung von Eisenblech befindet. Volhard erhielt auf diese Weise durch Eindampfen und Entwässern einer Lösung von reinem neutralen Manganosulfat die Resultate, welche in folgenden Angaben niedergelegt sind:

Rückstand an $MnSO_4$ nach Eindampfen und Entwässern 0.1635 g.
Rückstand nach Behandeln mit 3 Tropfen H_2SO_4 und 3stündigem Erhitzen . . . . 0.1635 g.

[1] *Ann. Chem.* **198**, 328.

Rückstand nach 2stündigem Erhitzen . . . . 0.1688 g.
Rückstand nach Behandeln mit 4 Tropfen H_2SO_4 und
2½stündigem Erhitzen . . . . 0.1635 g.
Rückstand nach 3stündigem Erhitzen . . . . 0.1635 g.

Ähnliche Resultate wurden erhalten beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Manganochlorid mit Schwefelsäure und beim Glühen derselben in der gleichen Weise. Volhard's Empfehlung der Methode hat ihr nicht die Aufnahme verschafft, welche sie nach ihrer Einfachheit und Exaktheit beanspruchen könnte — möglicherweise deshalb nicht, weil die zum Glühen verwandte Zeit zu beträchtlich und die Art des Erhitzens als zu speziell erscheint.

In unseren eigenen Versuchen mit dem Sulfatverfahren haben wir gefunden, dafs ein besonderer Apparat unnötig ist, dafs die Dauer der Behandlung kurz sein kann, und dafs das Verfahren in jeder Beziehung sowohl einfach als auch sehr exakt ist. Wir gingen aus vom Manganochlorid, welches in nachstehend beschriebener Weise bereitet war. Eine wässrige Lösung des sogen. reinen Manganochlorids des Handels wurde mit reinem Manganokarbonat gekocht (um Aluminium, Eisen und Chrom auszufällen), filtriert und mit Ammoniumsulfid gefällt. Das so erhaltene Präzipitat wurde in einem sehr kleinen Überschufs von Salzsäure gelöst (wobei event. Spuren von Nickel, Kobalt und Kupfer zurückbleiben), die Lösung wurde zum Austreiben des Schwefelwasserstoffes gekocht und mit Natriumkarbonat gefällt. Das so gefällte Manganokarbonat wurde wiederholt mit successiven Portionen Wasser gekocht und gewaschen, bis die Waschwässer frei von Chlorid waren. Der gröfsere Teil dieses gereinigtes Karbonats wurde in einer möglichst geringen Menge reiner Salzsäure gelöst, der zurückbehaltene Teil des Karbonats hinzugefügt, die Mischung gekocht und die Lösung dieses gereinigten und neutralen Manganochlorids vom Überschufs des ungelösten Karbonats abfiltriert. Bestimmte Mengen dieser Lösung wurden mit Silbernitrat gefällt und aus dem Gewicht des so erhaltenen Chlorsilbers die Menge des vorhandenen Manganochlorids berechnet. Von der Lösung mit solchermafsen bestimmtem Gehalte wurden für unsere Versuche gewisse Anteile aus einer Bürette in einen gewogenen Platintiegel abgelassen, dazu kam Schwefeläure und zwar mehr als dem Mangan äquivalent war; die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, und dann der Tiegel stärker erhitzt. Hierbei ruhte er auf einem Ring oder Dreieck von Porzellan und befand sich zugleich in einem gröfseren

Porzellantiegel, welcher als Mantel diente, so dafs Boden und Wandung des einen ungefähr 1 cm von Boden und Wandung des andern entfernt waren. Der äufsere Porzellantiegel kann über einer guten Bunsenflamme zur Rotglut erhitzt werden, ohne dafs man dabei Gefahr läuft, das Mangansulfat im innern Tiegel zu überhitzen, und das Glühen darf so rasch vor sich gehen, wie es unter Vermeidung mechanischer Verluste durch Spritzen möglich ist. Die Resultate, welche beim Behandeln gleicher Teile (50 ccm) derselben Lösung erhalten wurden, finden sich in den Spalten A der nachstehenden Tabelle zugleich mit den Ergebnissen der Gehaltsbestimmung der Lösung durch Fällen mit Silbernitrat. In den anderen Spalten sind vergleichbare Resultate mitgeteilt, welche bei der Behandlung gleicher Teile verschiedener anderer, später in Arbeit genommener Lösungen erhalten wurden.

$MnSO_4$ Berechnet aus AgCl gefunden in 50 ccm von Lösung A	$MnSO_4$ Gefunden durch Behandeln von 50 ccm der Lös. A mit H_2SO_4	$MnSO_4$ Gefunden durch Behandeln von 50 ccm von verschiedenen Lösungen mit H_2SO_4					
g	g	g	g	g	g	g	g
A	A	B	C	D	E	F	G
1) 0.3518	1) 0.3513	1) 0.3100	1) 0.3256	1) 0.3534	1) 0.3524	1) 0.3355	1) 0.5475
2) 0.3512	2) 0.3514	2) 0.3104	2) 0.3254	2) 0.3543	2) 0.3520	2) 0.3357	2) 0.5476
	3) 0.3518	3) 0.3096					

Diese Resultate zeigen deutlich, dafs das Verfahren der Manganbestimmung als wasserfreies Sulfat ebenso einfach als genau ist.

Die Bestimmung des Mangans als Manganoxydoxydul Mn_3O_4 ist so oft ungünstig kritisiert worden, dafs man sagen kann, die Methode ist nicht mehr allgemein gebräuchlich, mit Ausnahme gewisser Fälle, in welchen die Schnelligkeit des Verfahrens in die Versuchung führt, das Risiko einer kleinen Unsicherheit zu übernehmen. Die Darstellung der andern Oxyde des Mangans in bestimmtem Zustande gilt sogar als noch unsicherer. Mangandioxyd, MnO_2, beginnt, wie Wright und Menke nachgewiesen haben,[1] bei einer Temperatur (ca. 210° C.) Sauerstoff zu verlieren, auf die man das Oxydhydrat erhitzen mufs, um es von Wasser zu befreien;

[1] *Journ. Chem. Soc.* **30**, 775.

diese Temperatur ist sehr nahe derjenigen, bei welcher das Nitrat sich in das Dioxyd verwandelt; man hat also wenig Aussicht, durch Glühen des hydrierten Dioxyds (als welches das Dioxyd gewöhnlich bei analytischen Operationen vorkommt) oder des Nitrats unzersetztes Dioxyd zu erhalten. Manganoxyd Mn_2O_3 läfst sich angeblich aus andern Oxyden durch Glühen bei dunkler Rotglut unter gewöhnlichen Umständen darstellen. Wenn ein Oxyd des Mangans unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen der hohen Temperatur des Gebläses ausgesetzt wird, so ist anzunehmen, dafs sich Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, bildet. Bei Herabminderung der Sauerstoffmenge in der umgebenden Atmosphäre unter den Normalgehalt geht die Umwandlung von Mn_2O_3 in Mn_3O_4 sehr leicht vor sich, bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Silbers und Aluminiums, wie Dittmar gezeigt hat;[1] während bei starker Zunahme der Sauerstoffmenge in der umgebenden Atmosphäre über den Normalgehalt bei derselben Temperatur die Neigung zu der umgekehrten Umwandlung, von Mn_3O_4 in Mn_2O_3, besteht. Im Hinblick auf dies Phänomen ist es nicht überraschend, dafs die Bestimmung von Mangan als das Oxyd Mn_3O_4 in Verruf gekommen ist; und dennoch, wenn während des Glühens die zur Darstellung dieses Oxyds günstigsten Bedingungen — ein niedriger Sauerstoffgehalt in der umgebenden Luft — eingehalten werden können, so ist es nicht unmöglich, dafs bei diesen Bedingungen die aus der Methode gewonnenen Zahlen sich als hinreichend genau erweisen. Nun kann dies aber gerade die Lage der Dinge sein, wenn das Glühen wie gewöhnlich stattfindet; denn, wenn die Verbrennungsprodukte die Luft in der Umgegend des Tiegels verdrängen, so fällt der Sauerstoffgehalt in der Nähe des Oxyds beträchtlich. Wir haben es versucht, den geglühten Tiegel mit einem umgekehrten Tiegel einzuschliefsen, sodafs die Verbrennungsprodukte unmittelbar um und über dem erhitzten Oxyde bleiben mufsten, aber die Erfahrung hat uns gelehrt, dafs man anscheinend seinen Zweck gerade so gut erreicht, wenn die Verbrennung so eingerichtet ist, dafs der Tiegel sich einfach innerhalb des oberen Teiles der Flamme eines starken Bunsenbrenners oder eines Gebläses sich befindet, sodafs eine Oxydationsflamme fast die ganze Wandung des Tiegels einhüllt.

In den folgenden Experimenten haben wir diese Frage der Reindarstellung der verschiedenen Manganoxyde einer Untersuchung

[1] *Journ. Chem. Soc.* 17, 294.

unterworfen. Wir gingen aus von einer bekannten Menge reinen wasserfreien Sulfats, welches in der oben beschriebenen Weise aus dem reinen Chlorid erhalten worden war. Dieses Sulfat wurde durch Glühen in das Oxyd — wahrscheinlich das Oxyd Mn_3O_4 — verwandelt, wobei sich der die Substanz enthaltende Tiegel vollkommen innerhalb der oberen Flamme eines starken Brenners befand.

Der nächste Schritt war die weitere Oxydation dieses Oxydes durch Befeuchten mit Salpetersäure und gelindes Erhitzen des Rückstandes, bis die Entwicklung von Dämpfen aufhörte. Dabei befand sich der die Substanz enthaltene Tiegel über einem als Mantel dienenden Porzellantiegel, welcher so erhitzt wurde, dafs nur der Boden eine schwache Rotglut zeigte. Bei diesem Verfahren wurde versucht, das Glühen nur bis zu dem Punkte zu treiben, bei welchem das wasserfreie Dioxyd entstand. Wie die Tabelle zeigt, und wie sich erwarten liefs, war dieser Versuch nur gelegentlich und zum Teil von Erfolg begleitet.

Der beim letzten Prozefs verbleibende Rückstand wurde dann einer höheren Temperatur ausgesetzt. Der Platintiegel, welcher das Oxyd enthielt, wurde in einen gröfseren, zur Rotglut erhitzten Porzellantiegel gestellt, dessen Boden er berührte. Unter diesen Umständen sollte die Temperatur nicht allzu hoch sein, und die Verbrennungsprodukte müfsten natürlich so weit von dem der Glühhitze ausgesetzten Oxyd fortgetrieben werden, dafs unter diesen Umständen die Bildung des Oxyds Mn_2O_3 begünstigt werden sollte. Der Gang des Versuches lehrte, dafs die genaue Bedingung, welche der Formel Mn_2O_3 entspricht, sich nicht mit Sicherheit einhalten läfst.

Das Oxyd wurde ferner an der heifsesten Stelle der Einwirkung eines starken Bunsenbrenners (oder in einigen Fällen der breiten Flamme eines Gebläses) ausgesetzt, wobei der Tiegel von den Verbrennungsgasen vollkommen eingehüllt war. Die Resultate dieser Behandlung stimmen, wie man sehen wird, ziemlich gut mit den für Mn_3O_4 berechneten Werten, nur ein Versuch unter zehn bildete eine Ausnahme.

Das schliefslich erhaltene Oxyd wurde mit Salpetersäure behandelt und die Reihenfolge der beschriebenen Operationen wiederholt, so dafs die Erscheinungen zu mehreren Malen zur Beobachtung kamen. Zum Schlusse wurde das zuletzt gebildete Oxyd mit Schwefelsäure behandelt, in der oben näher beschriebenen Weise geglüht und als wasserfreies Sulfat gewogen, wobei sich zeigte, dafs bei der

$MnSO_4$ Angewandt g	MnO_2 Gefunden g	MnO_2 Berechnet g	MnO_2 Fehler g	Mn_2O_3 Gefunden g	Mn_2O_3 Berechnet g	Mn_2O_3 Fehler g	Mn_3O_4 Gefunden g	Mn_3O_4 Berechnet g	Mn_3O_4 Fehler g	$MnSO_4$ Gefunden g	$MnSO_4$ Fehler g
0.8712	—	—	—	—	—	—	I. 0.1880	0.1876	+0.0004		
	II. 0.2114	0.2138	−0.0024	III. 0.1975	0.1954	+0.0021					
	IV. 0.2137		−0.0001	V. 0.1959		+0.0005					
	VI. 0.2147		+0.0009	IX. 0.1986		−0.0032					
	VII. 0.2147		+0.0009	X. 0.1957		+0.0003	XI. 0.1881		+0.0005		
	VIII. 0.2138		±0.0000								
	XII. 0.2145		+0.0007	XIII. 0.1948		−0.0006	XIV. 0.1877		+0.0001		
	XV. 0.2115		−0.0023	XVI. 0.1939		−0.0015	XVII. 0.1872		−0.0004		
	XVIII. 0.2158		+0.0020	XIX. 0.1942		−0.0012	XX. 0.1899		+0.0023	XXI. 0.8709	−0.0003
0.6486	—	—	—	—	—	—	I. 0.3247	0.3252	0.0005		
	II. 0.8443	0.8707	−0.0264								
	III. 0.8704		−0.0003	IV. 0.8872	0.8887	−0.0015	V. 0.3245		−0.0007		
	VI. 0.8705		−0.0002	VII. 0.8867		−0.0020	VIII. 0.3244		−0.0008		
	IX. 0.8597		−0.0110								
	X. 0.8719		+0.0012	XI. 0.8869		−0.0018	XII. 0.3243		−0.0009		
	XIII. 0.8729		+0.0022	XIV. 0.8862		−0.0025	XV. 0.3244		0.0008		
	XVI. 0.8690		−0.0017	XVII. 0.8866		−0.0021	—	—	—	XVIII. 0.6482	−0.0004
										XIX. 0.6482	−0.0004
										XX. 0.6487	+0.0001

Reihe von Manipulationen kein erheblicher Verlust an Material stattgefunden hatte. Die Tabelle faſst die Resultate dieser Versuche zusammen. Die römischen Ziffern geben die Reihenfolge der Behandlung an.

(Siehe Tabelle auf S. 270.)

Die Schluſsfolgerung liegt auf der Hand, daſs die Bestimmung des Mangans als Mangano-mangani-Oxyd, Mn_3O_4, durchaus nicht als vollkommen unzuverlässig anzusehen ist, falls der Vorgang in der beschriebenen Weise geleitet wird, obwohl man im Auge behalten muſs, daſs gelegentlich ein der Regel widersprechendes Resultat vorkommen kann. Die Gefahr, solch eine Unregelmäſsigkeit als eine korrekte Anzeige anzusehen, kann bis zu einem hohen Grade ausgeschlossen werden, wenn man die Vorsichtsmaſsregel trifft, das geglühte Oxyd stets mit Salpetersäure zu befeuchten und noch einmal zu glühen. Die sich so ergebenden übereinstimmenden Resultate sind ziemlich vertrauenswürdig. Allerdings ist es unseres Erachtens bei weitem klüger und einfacher, ein im Lauf der Analyse erhaltenes Manganoxyd in das Sulfat zu verwandeln und das Mangan in dieser Form zu wägen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1898.

Über die Bestimmung von Mangan als Karbonat.

Von

MARTHA AUSTIN.[1]

Die Bestimmung des Mangans als Manganokarbonat, wobei das Salz durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumkarbonat erhalten wird, gilt als sehr unzweckmäfsig; denn selbst, wenn der Niederschlag so beschaffen ist, dafs er nicht durchs Filter läuft, so kann doch das Manganokarbonat nicht vollkommen vom Alkalisalz befreit werden, und die Umwandlung des Karbonats in Mangano-Manganioxyd — als welches es gewöhnlich gewogen wird — ist zu ungewifs. Man hatte auch angenommen, dafs die Anwesenheit ammoniakalischer Salze (ebenso von Kohlensäure) das Manganokarbonat löslich macht, bis die Arbeit von GUYARD[2] den Nachweis lieferte, dafs, wenn die Fällung durch Ammoniumkarbonat stattfindet, selbst bei Gegenwart von Ammoniumchlorid eine vollkommene Ausscheidung des Mangans möglich ist. GUYARD giebt keine Daten, um die Vollkommenheit der Ausscheidung des Mangans durch dieses Verfahren zu zeigen; aber FRESENIUS[3] hat die Methode geprüft und günstig beurteilt. Bei diesem Verfahren wird die Hauptschwierigkeit der alten Methode der Bestimmung als Karbonat — nämlich die Einschliefsung des Alkalisalzes — vermieden. Wir wissen jetzt, wie sich die Schwierigkeit betreffs des Wägens des Oxyds umgehen läfst, indem man die Substanz in das Sulfat überführt, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde.[4]

Um die Trennung des Manganokarbonats nach GUYARD's Methode eingehend zu studieren, wurde eine Lösung von reinem Manganochlorid dargestellt und ihr Gehalt, bezogen auf wasserfreies Sulfat, bestimmt, nach der Art wie es in der oben zitierten Arbeit ein-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. BINZ.

[2] *Chem. News* 26, 37.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* 1872, 290.

[4] *Z. anorg. Chem.* 17, 264.

gehend beschrieben ist. Ein bestimmtes Volumen des Manganochlorids wurde sorgfältig in eine Platinschale abgelassen und auf 200 ccm aufgefüllt. Zu der auf 100° C. erhitzten Lösung wurden Ammoniumchlorid (ca. 10 g) und ein Überschufs von Ammoniumkarbonat hinzugefügt. Die Lösung wurde warm gehalten, bis sich der Niederschlag abgesetzt hatte, und dann wurde durch Asbest und einen durchbohrten Tiegel unter Druck abfiltriert. Um mit Sicherheit den Niederschlag in einem solchen Zustand zu erhalten, dafs er nicht durchs Filter läuft, ist die Gegenwart von Ammoniumchlorid notwendig.

Da der Niederschlag unter Umständen gesammelt worden war, welche ohne weiteres einen Versuch zur Wägung als Karbonat erlauben, so wurde bei Gelegenheit diese Methode versucht. Dabei zeigte sich, was schon Rose festgestellt hat, dafs bei gelindem Erhitzen des Karbonats Kohlensäureentwicklung und Oxydation des Rückstandes anfangen, bevor das Wasser ganz entfernt ist; denn obgleich beinahe alle Resultate höher sind als die theoretischen Werte, so zeigte doch die Lösung des Rückstandes in Salzsäure deutlich die Gegenwart einer kleinen Menge eines höheren Manganoxyds. In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate einer Reihe von Experimenten, in welchen versucht wurde, zuerst als Karbonat zu wägen und dann nach starkem Glühen — innerhalb der Oxydationsflamme eines starken Brenners[1] — als Mangano-Manganioxyd. Die Anwendung der Bromreaktion bei dem heifsen ammoniakalischen Filtrat zeigte, dafs in jedem dieser Versuche die Fällung des Mangans als Karbonat vollständig gewesen war.

$MnCl_2$ ccm	NH_4Cl g	$MnCO_3$ Gefunden	$MnCO_3$ Berechnet	$MnCO_3$ Fehler	Mn_3O_4 Gefunden	Mn_3O_4 Berechnet	Mn_3O_4 Fehler
50	10	0.2685	0.2680	+0.0005	0.1770	0.1776	−0.0016
50	10	0.2704	—	+0.0024	0.1788	—	+0.0012
50	10	0.2710	—	+0.0030	0.1770	—	−0.0006
50	10	0.2720	—	+0.0040	0.1774	—	−0.0002

Wie diese Tabelle zeigt, kommt das Wägen als Karbonat nicht in Frage; wenn der Rückstand in der beschriebenen Weise behufs Bildung des Manganoxyduloxyds geglüht wird, so sind die Fehler

[1] *Z. anorg. Chem.* 17, 269.

des Verfahrens viel kleiner, obzwar ziemlich veränderlich. Die Bestimmung des Mangans als wasserfreies Sulfat hatte in der Arbeit, auf welche Bezug genommen wurde, Resultate gegeben, welche so viel besser mit einander übereinstimmten, als sie durch irgend eine andere Arbeitsmethode erhalten werden konnten, dafs der Versuch gemacht wurde, die Menge des als Mangankarbonat gefällten Mangans durch Überführung zuerst in das Oxyd, dann ins Sulfat zu bestimmen. Eine gegebene Gewichtsmenge Sulfat wurde als Manganokarbonat gefällt, nachdem alle in dieser Mitteilung vorher schon angegebenen Vorsichtsmafsregeln angewandt worden waren, und dann wurde durch aschenfreies Filtrierpapier abfiltriert.

Nach gründlichem Auswaschen mit heifsem Wasser wurde das Filter verbrannt, der Rückstand entsprechend der Existenzbedingung des Mangano-Manganioxyds geglüht und als solches gewogen. Dann wurde das Oxyd durch Erhitzen mit drei oder vier Tropfen konz. Schwefelsäure ins Sulfat verwandelt.

Die Übereinstimmung der Resultate ist, wie nachstehende Tabelle zeigt, erheblich besser.

Nr.	NH_4Cl g	Mn_3O_4 Gefunden	Mn_3O_4 Berechnet	Mn_3O_4 Fehler	$MnSO_4$ Gefunden	$MnSO_4$ Berechnet	$MnSO_4$ Fehler
1	10	0.2463	0.2478	−0.0015	0.4903	0.4905	−0.0002
2	10	0.1110	0.1121	−0.0011	0.2225	0.2219	+0.0006
3	10	0.1584	0.1581	+0.0003	0.3126	0.3128	−0.0002
4	10	0.1672	0.1699	−0.0027	0.3355	0.3364	−0.0009

Beim Behandeln der Filtrate von 1, 2 und 3 mit Brom und Ammoniak bei Siedetemperatur wurde kein Mangan gefunden. Im Filtrat von Nummer 4 wurde durch dieselbe Behandlungsweise eine kleine Menge Mangandioxyd gefällt, welches beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 0.0006 g Mangansulfat gab; infolgedessen kommt bei der Bestimmung thatsächlich ein Fehler von 0.0003 g auf das Sulfat. Dafs, wie die Tabelle anzeigt, ein wenig mehr fehlte, rührte wahrscheinlich von unvollkommener Filtration her.

Es scheint augenfällig zu sein, dafs Guyard's Methode der Abscheidung von Mangan als Manganokarbonat bei vorsichtiger Aus-

führung eine vollkommene Abscheidung dieses Elementes erlaubt. Allerdings muſs man sich darüber klar sein, daſs die Fällung in Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Ammoniumchlorid zu erfolgen hat, und daſs beim Filtrieren und Auswaschen des feinverteilten Niederschlags mit groſser Sorgfalt verfahren werden muſs. Überhaupt ist die Wägung als Sulfat vorzuziehen.

Zum Schluſs sei Professor F. A. Gooch für seine freundliche Unterstützung Dank gesagt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1898

Organische Quecksilberverbindungen des Dimethylparatoluidins und des Paratoluidins.

Von

L. Pesci.[1]

Aus den bis jetzt über die Quecksilberverbindungen organischer Basen gemachten Untersuchungen ergiebt sich, dafs alle, aus der Wechselwirkung von Quecksilbersalzen mit nicht substituierten Anilinen hervorgehenden Verbindungen aromatisches Quecksilber enthalten, d. h. Quecksilber, welches an den aromatischen Kern, und zwar in Parastellung, gebunden ist.[2]

Es war folglich ganz natürlich, dafs diese Reaktion mit in der Parastellung substituierten Basen versucht wurde, um zu sehen, ob auch in diesem Falle Verbindungen mit aromatischem Quecksilber entstehen würden und, im Fall eines positiven Ergebnisses, welche Stellung das Quecksilberatom in dem aromatischen Kern angenommen hätte.

Die ersten zu diesem Zwecke angestellten Versuche wurden mit Paratoluidin ausgeführt, aber sie gaben kein befriedigendes Resultat, weil, obschon man mit Sicherheit feststellen konnte, dafs sich aus jener Base und den Quecksilbersalzen gut definierte und aromatisches Quecksilber enthaltende Verbindungen bildeten, es nicht möglich war, die Stellung des Quecksilberatoms im Benzolkern festzustellen.

Zu besseren Resultaten ist man bei der Anwendung des Dimethylparatoluidins gelangt und man hat mit aller Sicherheit feststellen können, dafs das Quecksilberatom, wie auch vorauszusehen war, in dem aromatischen Kern die Stelle 3 zu der Methylgruppe eingenommen hatte.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Z. anorg. Chem.* 15, 208.

I. Organische Quecksilberverbindungen des Dimethylparatoluidins.

In den aus den Quecksilbersalzen und Dimethylparatoluidin gebildeten komplexen Verbindungen ist das Radikal

$$\left[\begin{array}{ccccc} CH_3 & & & & CH_3 \\ C_6H_3 & — & Hg & — & C_6H_3 \\ | & & & & | \\ (CH_3)_2N & — & Hg & — & N(CH_3)_2 \end{array}\right]''$$

enthalten.

Es fungiert wie ein 2wertiges Metallatom und kann als 3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammonium bezeichnet werden.

Das Hydrat dieses Ammoniums

$$\begin{array}{ccc} CH_3—C_6H_3—N—(CH_3)_2OH \\ Hg \qquad\qquad Hg \\ CH_3—C_6H_3—N—(CH_3)_2OH \end{array}$$

wurde durch Behandlung des entsprechenden Acetats mit einer starken Kalilauge und Stehenlassen während 24 Stunden dargestellt. Es wurde so eine pulverförmige, weifse Substanz erhalten, welche, unter dem Mikroskop beobachtet, aus feinen, farblosen Nadeln zu bestehen schien. Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, etwas mehr in heifsem, besonders wenn sie freies Ätzkali enthält, und scheidet sich daraus in Form von gruppierten Nadeln aus. Sie ist dagegen in Methylalkohol sehr leicht löslich und desgleichen auch in Benzol. Beim Erhitzen erweicht sie bei 114° und schmilzt bei 117°.

I. 0.5406 g Substanz gaben 0.3583 g HgS.
II. 0.4668 g „ „ 0.3078 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{26}N_2O_2Hg_2$:	Gefunden:	
Hg = 56.98 %	57.14	56.84 %

Acetat. Es wurde auf folgende Weise erhalten. Ein Grammmolekül Quecksilberacetat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt und nach dem Filtrieren ein Grammmolekül von in Alkohol gelöstem Dimethylparatoluidin hinzugefügt. Die Masse erwärmt sich etwas und setzt nach und nach farblose, glänzende, feine Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol gereinigt wurden. Das

Salz ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Äthylalkohol, sehr leicht in Methylalkohol. Es schmilzt bei 131.5°.

I. 0.4734 g Substanz gaben 0.2796 g HgS.
II. 0.3959 g „ „ 0.2325 g HgS.
III. 0.3146 g „ „ 0.3864 g CO_2 und 0.1133 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_4N_2Hg_2$:	Gefunden:
C = 33.59 %	33.50 %
H = 3.82 „	4.00 „
Hg = 50.89 „	50.92 50.63 %

Nitrat. Beim Mischen einer alkoholischen Auflösung des eben erwähnten Acetats (1 Mol.) mit einer ebenfalls alkoholischen Calciumnitratlösung (1 Mol.) erhält man eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich farblose Nadeln abscheiden. Sie sind bei Siedetemperatur in Benzol und Alkohol löslich, wenig aber bei gewöhnlicher Temperatur. Sie schmelzen bei 131°.

I. 0.7482 g Substanz gaben 0.4362 g HgS.
II. 0.6329 g „ „ 0.3696 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_4O_6Hg_2$:	Gefunden:
Hg = 50.51 %	50.26 50.34 %

Chlorid. Es wurde durch Wechselwirkung alkoholischer Lösungen des entsprechenden Acetats und von Chlorcalcium erhalten. Es bildet sehr feine, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, die sich aber in Benzol auflösen. Unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 159—159.5°.

I. 0.2835 g Substanz gaben 0.1776 g HgS.
II. 0.3164 g „ „ 0.1993 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Cl_2Hg_2$:	Gefunden:
Hg = 54.13 %	54.00 54.30 %

Bromid. Das Salz, welches aus dem entsprechenden Acet mittels Bromkalium dargestellt wurde, krystallisiert in farblose glänzenden, in heifsem Benzol löslichen Nadeln. Es schmilzt b 149—150°.

I. 0.5439 g Substanz gaben 0.3071 g HgS.
II. 0.4641 g „ „ 0.2610 g HgS.
III. 0.4175 g „ „ 0.1861 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Hg_2Br_2$:	Gefunden:
Hg = 48.31 %	48.67 48.48 %
Br = 19.32 „	19.14 %

Jodid. Es wurde in ähnlicher Weise wie das Bromid erhalten. Es ist leicht gelb gefärbt, krystallisiert in Nädelchen, die bei 126° schmelzen. Es löst sich in kaltem Alkohol sehr wenig, leicht in Benzol, gar nicht in Wasser.

I. 0.2394 g Substanz gaben 0 1221 g AgJ.
II. 0.6432 g „ „ 0.3306 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Hg_2J_2$:	Gefunden:
J = 27.49 %	27.56 27.78 %

3-Quecksilberdimethylparatoluidin. Läfst man eine konzentrierte, wässerige Lösung von Natriumhyposulfit auf das oben erwähnte 3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammoniumhydrat, welches mit etwas Wasser zusammengerührt ist, einwirken, so erhält man zuerst eine klare Flüssigkeit, die aber bald trüb wird und eine weifsliche teigige Substanz abscheidet, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Diese Substanz löst sich ziemlich gut in kochendem Alkohol, und beim Erkalten scheidet sie sich in Form farbloser, glänzender, bei 60° schmelzender Blättchen ab, welche auch in kaltem Benzol sehr leicht löslich sind. Diese Substanz stellt das 3-Quecksilberdimethylparatoluidin dar, dessen Konstitution

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \text{⬡} & -Hg- & \text{⬡} \\ (CH_3)_2N & & N(CH_3)_2 \end{array}$$

weiter unten bewiesen werden wird.

Es entsteht aus dem erwähnten Hydrat durch das Natriumhyposulfit auf Grund einer mehrfach beobachteten Reaktion, nach welcher das Hyposulfit nur das ammoniakalische Quecksilber entfernt, während das an den aromatischen Kern gebundene Quecksilber unverändert bleibt. In diesem Falle regiert das Hyposulfit folgendermafsen

$$\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2-OH \\ Hg \qquad\qquad\qquad Hg \\ CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2-OH \end{array} + Na_2S_2O_3 = HgS_2O_3 + 2NaOH + Hg\begin{array}{l} CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \\ CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2 \end{array}.$$

Das so dargestellte 3-Quecksilberdimethylparatoluidin gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I. 0.5317 g Substanz gaben 0.2634 g HgS.
II. 0.3648 g „ „ 0.1802 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Hg$:	Gefunden:
Hg = 42.74 %	42.71 42.58 %

Die auf kryoskopischem Wege und in Benzollösung ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen gaben:

Molekulargewicht gefunden:	Berechnet:
462 464	468

Das 3-Quecksilberdimethylparatoluidin giebt bei der Behandlung mit Quecksilberjodid, Bromid, Chlorid und Acetat das entsprechende Jodid, Bromid, Chlorid und Acetat des 3-Quecksilberditoluilen-4-tetramethylmerkuridiammonium, während Michaelis und Rabinerson[1] unter denselben Verhältnissen aus dem Quecksilberdimethylanilin

$$Hg \begin{cases} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases},$$

die Haloïdsalze des einwertigen, positiven Radikals

$$-[Hg-C_6H_4-N(CH_3)_2]$$

erhalten haben.

Die Reaktion läfst sich in alkoholischer Lösung vollziehen, die erhaltenen Verbindungen sind mit den oben beschriebenen vollkommen identisch.

Synthese des 3-Quecksilberdimethylparatoluidin. Die Verbindung kann man aus dem 3-Bromdimethylparatoluidin durch Natriumamalgam erhalten. Da aber das 3-Bromdimethylparatoluidin nicht bekannt war, so habe ich zuerst aus dem entsprechenden Jodmethylat durch feuchtes Quecksilberoxyd das Ammoniumhydroxyd dargestellt und dieses durch Wärme zersetzt. Die erhaltene Base und ihre Derivate werden an anderem Orte beschrieben werden. Behufs Darstellung des 3-Quecksilberdimethylparatoluidins wurden 20 g von 3-Bromdimethylparatoluidin mit 2 g Essigäther und 290 g $1^1/_2$ %iges Natriumamalgam am Rückflufskühler während 48 Stunden bei 120—125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Benzol extrahiert, und die Benzollösung auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Der gelbbraune, flüssige Rückstand erstarrte nach und nach und wurde durch Pressen zwischen Fliefspapier und

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2343.

Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Das so dargestellte 3-Quecksilberdimethylparatoluidin zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften der schon oben beschriebenen Verbindung, und seine Identität mit der letzteren wurde auch durch die Analyse bestätigt.

I. 0.2410 g Substanz gaben 0.1188 g HgS.
II. 0.4121 g „ „ 0.2041 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Hg$:	Gefunden:
Hg = 42.74 %	42.30 42.70 %

II. Organische Quecksilberverbindungen des Paratoluidins.

Die aus dem Paratoluidin und den Quecksilbersalzen entstehenden Verbindungen enthalten das folgende 2wertige Radikal:

```
 ┌ CH3          CH3 ┐''
 │  /\          /\  │
 │ |  |--Hg--  |  | │
 │  \/          \/  │
 │  |           |   │
 └ H2N ---Hg--- NH2 ┘
```

welches als 3-Quecksilberditoluilen-4-merkuridiammonium bezeichnet werden kann.

Das Hydrat dieses Ammoniums, welches aus dem entsprechenden Acetat mittels Kaliumhydrat bereitet wird, krystallisiert in gelblichen Blättern, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum oder ganz unlöslich sind. Beim Erhitzen fängt es schon bei 120° an sich zu zersetzen, um bei 212—213° zu schmelzen. Es besitzt eine starke alkalische Reaktion.

I. 0.3836 g Substanz gaben 0.3633 g CO_2 und 0.1015 g H_2O.
II. 0.2486 g „ „ 0.1789 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2O_2Hg_2$:	Gefunden:
C = 26.01 %	25.83 %
H = 2.94 „	2.94 „
Hg = 61.93 „	62.04 „

Das Acetat wurde aus Quecksilberacetat (35 g in der nötigen Menge 50%igen Alkohols gelöst) und Paratoluidin (10 g in 200 g gewöhnlichem Alkohol) erhalten. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich Blättchen ab, die in Wasser gar nicht, in Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich sind und welche bei 184° schmelzen.

I. 0.5564 g Substanz gaben 0.6029 g CO_2 und 0.1627 g H_2O.
II. 0.4069 g „ „ 0.2591 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_4Hg_2$:	Gefunden:
C = 29.59 %	29.55 %
H = 3.01 „	3.25 „
Hg = 54.80 „	54.89 „

Das Chlorid wurde durch Behandeln einer alkoholischen Acetatlösung mit einer ebenfalls alkoholischen Chlorcalciumlösung erhalten. Es krystallisiert in prismatischen Krystallen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich sind. Es schmilzt bei 170°.

0.3341 g Substanz gaben 0.2275 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2$:	Gefunden:
Hg = 58.62 %	58.70 %

Klein[1] hat durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Sublimat und Paratoluidin wunderschöne, bei 123—125° schmelzende Krystalle erhalten, welche eine der Formel $HgCl_2 + 2C_7H_7NH_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzen.

Diese Verbindung ist ohne Zweifel eine Vereinigung des soeben beschriebenen Chlorhydrats mit dem Paratoluidinchlorhydrat, in dem Verhältnis

$$C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2 + 2C_7H_7NH_2.HCl.$$

Ähnliche Verbindungen hat derselbe Forscher bei Anwendung von Quecksilberjodid und Bromid erhalten.[2]

3-Quecksilberparatoluidin. Durch Behandlung des 3-Quecksilberditoluilen-4-merkuridiammoniumhydrats mit Natriumhyposulfit wurde eine weiße, pulverförmige Substanz erhalten, welche aus siedendem Alkohol, in dem sie wenig löslich ist, in Form rechtwinkliger, bei 156° schmelzender Blättchen sich abscheidet. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

I. 0.3405 g Substanz gaben 0.5062 g CO_2 und 0.1239 g H_2O.
II. 0.4123 g „ „ 0.2326 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2Hg$:	Gefunden:
C = 40.78 %	40.54 %
H = 3.88 „	4.04 „
Hg = 48.54 „	48.63 „

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11. 743.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13. 834.

Diese Verbindung konnte nicht aus dem entsprechenden 3-Brom-paratoluidin dargestellt werden, ihre Konstitution ist indessen aus Analogie durch die Bildung des 3-Quecksilberdimethylparatoluidins bestimmt.

Es waltet folglich kein Zweifel über die Stellung des aromatischen Quecksilbers in den organischen Quecksilberverbindungen des Paratoluidins.

Parma, R. Università, März 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1898.

Zur Kenntnis der Amalgame.

Von

W. KERP.

I. Abhandlung.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Die ersten Beobachtungen, welche sich über den Einfluss der Konzentration eines Amalgams auf seinen Aggregatzustand in der Litteratur finden, stammen aus so entlegener Zeit, dafs es bei der mangelhaften Beschaffenheit der damaligen technischen Hilfsmittel nicht auffallen darf, wenn sich in den Angaben der einzelnen Autoren häufige Widersprüche finden. So würde z. B. nach Versuchen von BÖTTGER[1] mit Natriumamalgam bei 21° (17° R.) die Grenze zwischen flüssigem und festem Aggregatzustand dieses Amalgams bei einem Gehalt von 1 Teil Natrium auf 60 Teile Quecksilber liegen. Dasselbe bildet nach ihm einen steifen Brei, während die Amalgame mit höherem Natriumgehalt fest sind, die mit steigendem Quecksilbergehalt immer flüssiger werden, so dafs bei 100 Teilen Quecksilber auf 1 Teil Natrium das Amalgam noch dickflüssig ist und aus einem festen und einem flüssigen Anteil besteht.

GAY-LUSSAC und THENARD[2] dagegen geben an, dafs Natriumamalgam bei 1 Teil Natrium auf 64 Teile Quecksilber noch verworrene Krystalle, bei 86 Teilen eine Masse bilde, welche viele kleine, körnige Krystalle enthält, und bei 128 Teilen Quecksilber flüssig sei.

Beim Kaliumamalgam weichen die einzelnen Beobachter noch mehr von einander ab. Nach DAVY[3] bildet 1 Teil Kalium mit

[1] *Journ. pr. Chem.* (1834) **1**, 303; **3**, 283.

[2] GMELIN-KRAUT (6. Aufl.) **3**, 857 und 849.

[3] Ebendaselbst S. 849.

70 Teilen Quecksilber ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, mit mehr als 70 Teilen Quecksilber ein flüssiges Amalgam; nach GAY-LUSSAC und THENARD[1] ist Kaliumamalgam bei 70—96 Teilen Quecksilber fest und krystallinisch, bei 140 Teilen flüssig. BÖTTGER teilt sogar mit, dafs das Amalgam bei 100 Teilen Quecksilber ganz fest, bei 140 Teilen sehr hart, bei 180 Teilen bröckelig, zum Teil krystallisiert und erst bei 200 Teilen Quecksilber dickflüssig sei.

Bei den Amalgamen anderer Metalle findet sich ähnliches; doch ist ein weiteres Eingehen hierauf für den Zweck dieser Arbeit belanglos.

Unter bestimmten Bedingungen erhaltene, krystallisierte Natrium- und Kalium-Amalgame sind von KRAUT und POPP[2] analysiert worden. Sie zersetzten durch Zusammenschmelzen erhaltenes 3 $^0/_0$iges Natriumamalgam mit Natrium- bezw. Kaliumcarbonat und fanden für das in langen, glänzenden Nadeln krystallisierte Natriumamalgam die Zusammensetzung $NaHg_6$, für das harte, glänzende Würfel bildende Kaliumamalgam eine der Formel KHg_{12} entsprechende, wobei sie sich über die Natur ihrer Präparate nicht näher entscheiden, wohl aber auf die bemerkenswerte Konstanz in der Zusammensetzung der unter wechselnden Bedingungen erhaltenen Substanzen aufmerksam machen. Amalgame von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften hatten früher schon CROOKEWITT[3] und LÖWIG[4] dargestellt. Während es nach vorläufigen Versuchen von DE SOUZA[5] den Anschein hatte, als ob durch Erhitzen von Amalgamen etwas über den Siedepunkt des Quecksilbers Rückstände von konstanter Zusammensetzung hinterblieben und so durch Abdestillation von Quecksilber an Metall angereicherte krystallisierte Amalgame von konstanten und möglichst einfachen atomistischen Verhältnissen, so z. B. die Amalgame K_2Hg und Na_3Hg zu gewinnen seien, kamen MERZ und WEITH,[6] auf deren Veranlassung jene ersten Versuche unternommen waren, durch sorgfältige Nachprüfung zu einem entgegengesetzten Ergebnis. Sie fanden, dafs einzelne Amalgame, wie die von Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Blei, Zinn, Zink und Cadmium, schon bei der Siedetemperatur des Quecksilbers ihr Queck-

[1] GMELIN-KRAUT (6. Aufl.) **3**, 857 und 849.
[2] *Ann.* (1871) **159**, 188.
[3] *Jahresber.* **1847/48**, 393.
[4] *Journ. pr. Chem.* (1860) **79**, 441.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1875—1876) **8**, 1616; **9**, 1050.
[6] Ebendaselbst (1881) **14**, 1438.

silber ganz oder doch zum weitaus gröfsten Teil, andere Amalgame, wie die des Kaliums und Natriums, das Quecksilber zwar ebenfalls, aber bei weitem langsamer abgeben, dafs jedoch in keinem Fall eine bestimmte Verbindung zu isolieren war, vielmehr die Menge des verdampften Quecksilbers im Verhältnis zur angewandten Menge Amalgam für gleiche Zeiten mit der angewandten Menge Substanz, mit der Art des Erhitzens und der Schnelligkeit des zum Schutze der Amalgame gegen Oxydation eingeleiteten, indifferenten Gasstroms ganz erheblich wechselte. Im übrigen halten diese Forscher ihre Versuche nicht für ausreichend, um über die Existenz oder Nichtexistenz bestimmter Verbindungen in den Amalgamen zu entscheiden.

Bei Gelegenheit seiner thermochemischen Untersuchungen hat BERTHELOT[1] auch die Bildungswärme von Kalium- und Natriumamalgamen gemessen und kommt bei der Beurteilung der von ihm hierbei erhaltenen Zahlen zu dem Schlufs, dafs Kalium mit Quecksilber die beiden charakterisierten Verbindungen KHg_4 und KHg_{12}, über KHg_{12} hinaus aber keine bestimmte Verbindung, wenigstens keine bilde, deren Entstehung unter Wärmetönung erfolgt. Dem krystallisierten Kaliumamalgam KHg_{12} verhält sich das krystallisierte Natriumamalgam $NaHg_6$ analog; im übrigen liegen die thermischen Verhältnisse beim Natrium weniger einfach, wie beim Kalium. Die flüssigen Amalgame betrachtet BERTHELOT als Auflösungen der festen Amalgame in überschüssigem Quecksilber.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung der verdünnten Amalgame als Lösungen sind die Untersuchungen von RAMSAY[2] über die Dampfdrucke und die von TAMMANN[3] über die Gefrierpunkte von Amalgamen. In der Mehrzahl der Fälle wurden nämlich bei den verdünnten Auflösungen der Metalle in Quecksilber, wie bei anderen Lösungsmitteln, Verminderungen des Dampfdrucks bezw. Erniedrigungen des Gefrierpunkts beobachtet, welche bei der Berechnung der Molekulargewichte der gelösten Metalle zu dem Ergebnis führten, dafs die meisten der untersuchten Metalle in Quecksilberlösung einatomig sind, ihre Moleküle also, wie im Dampfzustande, aus einzelnen Atomen bestehen. Diese Thatsache ist übrigens durch Versuche und Rechnungen von G. MEYER,[4] welche unter der

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1879) [5] 18, 433.
[2] *Journ. Chem. Soc.* 1889, 521.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 3, 441.
[4] Ebendaselbst (1891) 7, 477.

Voraussetzung angestellt wurden, dafs die elektromotorische Kraft des Elementes: konzentriertes Amalgam (Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles) verdünntes Amalgam — durch die Differenz des osmotischen Druckes des Metalles in den Quecksilberlösungen bedingt sei, für die Metalle Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Kupfer und Natrium bestätigt worden. Während somit, wie schon aus diesem flüchtigen Abrifs aus der umfangreichen Litteratur der Amalgame hervorgeht, über die Natur der verdünnten Amalgame als Lösungen kaum ein Zweifel mehr obwalten kann, harren andererseits eine Anzahl von Problemen, welche mit diesem Ergebnis in ursächlichem Zusammenhang stehen, noch der Lösung, so ganz allgemein die Frage nach der Molekularstruktur der festen Amalgame. Man hat dieselben teils als echte chemische Verbindungen, teils als blofse isomorphe Mischungen betrachtet und als Grund für diese Anschauung die Abstufung der Energie angeführt, mit welcher die einzelnen Metalle — die einen unter Wärmeentwickelung und Feuererscheinung, die anderen unter Wärmeabsorption auf Quecksilber einwirken. Da a priori kein Grund für die Annahme vorliegt, dafs sich alle Metalle dem Quecksilber gegenüber prinzipiell gleich verhalten müssen, so scheint die Möglichkeit immerhin nicht ausgeschlossen, dafs man es in den festen Amalgamen mit verschiedenen Arten von Substanzen zu thun hat, ebenso wie bei den Legierungen die beiden Kategorien der chemischen Verbindungen und der blofsen mechanischen Gemische unzweifelhaft vorhanden sind. Bei den unverkennbaren Schwierigkeiten, welche sich der befriedigenden Lösung einer so generellen Aufgabe entgegen stellen, habe ich mich zunächst damit begnügt festzustellen, ob die bisher unter bestimmten Bedingungen erhaltenen krystallisierten Amalgame so wohl definierte Substanzen sind, dafs sie auch unter anderen Bedingungen entstehen, ob sie sich ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen, und welches ihre Löslichkeit in Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen ist. Damit erledigte sich auch die am Eingang unserer Betrachtung betonte Unsicherheit über die Abhängigkeit des Aggregatzustandes der Amalgame von ihrer Konzentration.

Diesen und ähnlichen Überlegungen sind die im folgenden zu beschreibenden Versuche entsprungen. Dieselben sind keineswegs abgeschlossen, sie befinden sich im Gegenteil noch im Anfangsstadium; aber ihre Veröffentlichung rechtfertigt sich, wie ich glaube, durch den Umstand, dafs einerseits die eingeschlagene Untersuchungsmethode so weit ausgearbeitet ist, dafs sie Aussicht auf Erfolg ver-

spricht, andererseits es noch zahlreicher Einzeluntersuchungen und eines bedeutenden Aufwandes an Zeit bedürfen wird, ehe das für ein umfassendes Urteil notwendige Untersuchungsmaterial vollständig herbeigeschafft sein wird.

Bisher sind Natrium- und Kalium-, sowie Strontium- und Baryumamalgam in den Bereich der Untersuchung gezogen und von diesen das Natriumamalgam eingehender studiert worden. Es sei daher dies zunächst besprochen.

I. Natriumamalgam.

a. Material und Methode.

Das zur Darstellung der Amalgame dienende Quecksilber wurde nach der von BRÜHL[1] angegebenen Methode durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Hierbei blieb jedoch die Oberfläche des Quecksilbers stets mit einer feinen weißen Haut überzogen, welche zwar äußerst dünn war, sich indessen auch durch kräftiges Abschlämmen nicht entfernen ließ. Überschichtet man aber das Quecksilber mit Wasser und giebt einen kräftigen Guß konzentrierte Salpetersäure hinzu, so rollt gleichsam die Säure mit großer Schnelligkeit das Häutchen vor sich auf. Sobald dies geschehen ist, rührt man gut durch einander, um das Quecksilber vor Verlusten zu schützen, wäscht die Salpetersäure fort, trocknet das Quecksilber mit Fließpapier, erwärmt es zur Vertreibung der letzten Reste Wasser kurze Zeit auf 110° und filtriert es schließlich durch Leder. Man erhält so ein völlig reines, glänzendes und ausgezeichnet spiegelndes Metall, dessen Reinheit zudem durch eine Analyse kontrolliert wurde.

Das Natriumamalgam wurde auf die gewöhnliche Weise durch Zusammenschmelzen erhalten, und zu den Versuchen ein etwa 2,5 bis 3 $^0/_0$iges Präparat verwendet, welches durch öfteres Umschmelzen von verschlackten Anteilen befreit war, eine fein krystallinische, körnige, äußerst harte und spröde, silberglänzende Masse darstellte und sich bei der Analyse als rein erwies. In gut verschlossenen Gefäßen läßt es sich monatelang aufheben, ohne erheblich durch Oxydation zu leiden; nur der Glanz wird etwas matter. Durch Oxydation stärker angegriffene Präparate kann man leicht durch Umschmelzen reinigen. Quecksilberoxydul und Ätznatron bilden

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 204 und 576.

hierbei eine spezifisch leichtere Schlacke, unter welcher sich das geschmolzene, spiegelblanke Amalgam leicht abgiefsen läfst.

Vorläufige Versuche hatten nun gezeigt, dafs man durch Auflösen des festen Amalgams in Quecksilber bei höherer Temperatur und Abkühlen der erhaltenen Lösung auf Zimmerwärme stets ein krystallisiertes Amalgam erhielt, wenn die in der Hitze dargestellte Lösung mindestens noch 0.7 % Natrium enthielt. Das Amalgam krystallisierte aus der Mutterlauge in langen glänzenden Nadeln und glich in Zusammensetzung und Eigenschaften dem von Kraut und Popp analysierten Amalgam $NaHg_6$, während die von den Krystallen auf geeignete Weise getrennte flüssige Mutterlauge zwischen 0.63—0.65 % Natrium gelöst enthielt. Die älteren Autoren führen wiederholt an, dafs sie ihre festen Amalgame durch Abpressen durch Leder von überschüssigem Quecksilber befreiten. Es ist klar, dafs die abgeprefste Flüssigkeit in keinem Fall Quecksilber, sondern stets verdünntes Amalgam war.

Die vorstehend geschilderten Beobachtungen gaben Veranlassung zur Anstellung von systematischen Löslichkeitsversuchen. Zur Ausführung derselben dienten beim Erwärmen bis auf 40° kleine Präparatengläser, welche durch Gummistopfen und Gummikappen wasserdicht verschliefsbar waren, bei Temperaturen über 40° Probierröhren von etwas stärkerem Glase, welche nach der Beschickung zugeschmolzen wurden. Die Beschickung bestand in den meisten Fällen aus festem Amalgam und Quecksilber in entsprechenden Verhältnissen, einige Male jedoch aus übersättigten Lösungen, welche durch Zusammenschmelzen des festen Amalgams mit Quecksilber in bestimmten Mengen hergestellt waren und noch warm in die Gläser eingefüllt wurden. Die Einzelheiten darüber werden bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse jedesmal angegeben werden. Hier sei nur noch erwähnt, dafs beim Vermischen von festem Amalgam und Quecksilber stets starke Wärmeabsorption zu beobachten war, die Auflösung der Amalgame also unter Bindung von Wärme erfolgt, worauf auch schon Berthelot aufmerksam gemacht hat.

Im übrigen dienten zur Erwärmung der Proben die bekannten Einrichtungen: bis 40° ein mit einem Flüssigkeitsthermostaten und einer durch einen kleinen Heifsluftmotor bethätigten Schüttelvorrichtung ausgerüstetes geräumiges Wasserbad; zwischen 40—100° der auch von Ostwald[1] beschriebene, aus zwei in einander gesetzten

---

[1] *Physiko-chem. Messungen*, S. 61.

Cylindern aus Kupfer bestehende Apparat, von welchen der äufsere mit Rückflufskühler versehene Cylinder die Heizflüssigkeit aufnimmt, der innere mit Wasser gefüllte als Wasserbad dient. Um auch hier die Proben gut durch einander schütteln zu können, wurde in dem inneren Cylinder ein horizontales, mit Rand versehenes Sieb, welches die Gläschen aufnahm, in energischer Bewegung auf und nieder geführt. Das Sieb war mittels einer senkrecht aufgelöteten kupfernen Stange mit einer zur Ebene des Siebes senkrechten, exzentrischen Scheibe aus Holz verbunden, welche mit ihrer Achse an einem Stativ befestigt war und ihrerseits durch einen Heifsluftmotor angetrieben wurde. Dadurch, dafs die Sieb und Scheibe verbindende Stange kein Gelenk besafs, wurde das Sieb gezwungen, gleichzeitig mit der vertikalen Bewegung eine seitliche, gleichsam schaukelnde auszuführen, welchen beiden man durch entsprechende Regulierung des Ganges des Motors eine verhältnismäfsige Stärke geben konnte.

Nach beendetem Versuch befand sich in den Gläschen ein Gemenge von flüssigem und festem Amalgam, welche mit einander im Gleichgewicht waren, von welchen also das flüssige die gesättigte Lösung des festen Amalgams bei der inne gehaltenen Temperatur darstellte. Das Gemisch war je nach der Menge des auskrystallisierten Amalgams und dessen fein- oder grobkrystallinischer Beschaffenheit breiig oder mehr oder weniger flüssig. Die Trennung der beiden Amalgame brachte Schwierigkeiten. Dieselbe mufs ohne Zeitverlust geschehen, da eine jede Verzögerung eine Änderung der Temperatur und damit eine Änderung in der Konzentration des flüssigen Amalgams herbeiführt. Zuerst wurde versucht, durch Eingeben des Amalgamgemisches in ein zu einem Beutel geformtes Waschleder und allmähliches Abschnüren und Pressen desselben eine Trennung zu bewerkstelligen. Allenfalls würde es auf diese Weise möglich sein, wenn man nur die zuerst durchgeprefsten Mengen des flüssigen Amalgams zur Analyse verwendet, die Konzentration der Lösung annähernd festzustellen. Das übrige Amalgam ist für eine weitere analytische Untersuchung vollkommen verdorben. Um nicht bei den Ubelständen dieses Verfahrens allzulange verweilen zu müssen, sei nur darauf hingewiesen, dafs die krystallisierten Amalgame durch Reiben und Pressen sich so leicht und stark durch die Reibung der einzelnen Krystalle an einander erhitzen, dafs die Amalgame butterweich werden und zum Teil schmelzen. Bei breiartigen Amalgamen genügt ein öfteres Hin- und Herschwenken oder ein wiederholtes Aufklopfen des zur Aufbewahrung dienenden Glases,

um alles Amalgam wieder zu verflüssigen. Die Folgen hiervon sind offenbar. Einerseits besitzt die später durch das Leder gehende Mutterlauge entsprechend ihrer höheren Temperatur eine höhere Konzentration, andererseits gelingt es nicht, aus dem im Leder verbliebenen Brei alle Mutterlauge zu entfernen. Die festen Amalgame besitzen nämlich die häufig äufserst fatale Eigenschaft, die abgegebene Mutterlauge wenigstens zum Teil wie ein Schwamm wieder aufzusaugen, sobald sie nur in die geringste Berührung damit kommen, ohne Aussehen und Volum merklich zu ändern. Besonders ausgezeichnet durch diese Eigentümlichkeit sind die grofsen treppenförmigen Würfel des Kaliumamalgams, wie man sie von 1 cm Kantenlänge durch Krystallisieren aus verdünnten Lösungen leicht erhält; dieselben müssen daher sehr porös sein.

Nach mancherlei Versuchen bin ich bei dem folgenden, einfachen Verfahren stehen geblieben, welches mir stets gut übereinstimmende Resultate gegeben hat, so dafs ich annehmen darf, dafs gröfsere Fehler wenigstens bei demselben vermieden werden. Das Amalgamgemisch wird in einem aus Porzellan gefertigten sog. Goochtiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einem gut passenden Lederscheibchen bedeckt ist, vermittelst der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das Gläschen wird geöffnet, event. durch Anfeilen und Absprengen der oberen Kuppe, während sich der untere Teil desselben mit dem Amalgamgemisch in dem Wasserbad befindet, was bei einiger Übung keine Schwierigkeiten macht, der Inhalt sofort in den bereit stehenden und im Trockenkasten vorher auf die entsprechende Temperatur erwärmten Goochtiegel gegeben und dieser mit der Pumpe in Verbindung gebracht. Der bei weitem gröfste Teil der Mutterlauge geht mit grofser Schnelligkeit durch und wird zweckmäfsig gleich in einem Präparatenglas aufgefangen. Alles vollzieht sich so schnell, dafs eine nennenswerte Änderung der Temperatur kaum eintreten kann. Im Tiegel bleibt das feste Amalgam zurück. Man prefst dasselbe mit einem Pistill möglichst fest, wobei man einige durch Oxydation entstandene Verunreinigungen[1] entfernt, verschliefst den Tiegel mit einem gut schliefsenden Kork und entzieht dem Amalgam durch möglichst scharfes Absaugen noch den Rest der Mutterlauge, indem man zeitweilig den Stopfen lüftet. Die ganze Operation ist in wenigen Minuten beendet; flüssiges und festes Amalgam sind

[1] Eine geringe Oxydation des Amalgams läfst sich bei dem Schütteln während einer längeren Versuchsdauer nicht vermeiden.

getrennt und fertig zur Analyse. Von dem festen Amalgam verwirft man die obere Schicht, da diese sich gewöhnlich etwas oxydiert hat.

Für die Analysen ist nun der Gehalt der Amalgame an gelöstem Metall und zwar durch Titration mit $^1/_2$-norm. Salzsäure bestimmt worden, da die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen eine hinreichende ist, und die Versuche zu schleppend geworden wären, wenn man jedesmal den entwickelten Wasserstoff gemessen und die Menge des zurückgebliebenen Quecksilbers ermittelt hätte. Abgewogene Mengen Amalgam wurden mit überschüssiger Säure zersetzt, und der Überschufs an Säure durch titrierte Barytlösung unter Verwendung von Äthylorange als Indikator zurücktitriert.

b. Versuchsergebnisse.

1. Versuchsreihe bei 0° (gestofsenes Eis).

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	Es enthalten 100 Teile festes Amalgam
Übersättigte Lösung[1] von 0.87 % Na	$3^1/_2$	0.542	2.024
	$4^1/_2$	0.541	2.20
	$6^1/_2$	0.549	—
	Im Mittel:	0.544	2.112 Teile Natrium

Das feste Amalgam bildete sehr feine, silberglänzende Krystallnadeln, welche nur schwierig die letzten Reste Mutterlauge abgaben und daher scharf abgesaugt werden mufsten.

2. Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam
Übersättigte Lösung von 0.89 % Na	5	0.639
	22	0.636
	$44^3/_4$	0.637
	53	0.647
	$68^3/_4$	0.642
	75	0.650
	Im Mittel:	0.642 Teile Natrium

[1] In Bezug auf gew. Temperatur; durch Auflösen von festem Amalgam in Quecksilber hergestellt.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	festes Amalgam
40 g Amalgam von 2.25 % Na 50 g Quecksilber	$8^1/_4$	0.644	2.15
40 g Amalgam von 2.72 % Na 50 g Quecksilber	$8^1/_4$	0.642	2.06
	Im Mittel:	0.643	2.105 Teile Natrium

Die Versuchsreihe bei 25 ° mit übersättigter Lösung war die rste, welche angestellt wurde, und hatte wesentlich den Zweck, die 'eitdauer festzulegen, in welcher sich eine gesättigte Lösnng herstellt. Da zu jener Zeit die Technik des Verfahrens noch nicht so usgebildet war, wie später, so waren die zuerst erhaltenen festen ımalgame nicht scharf genug abgesaugt worden und hatten bei der ınalyse schlecht übereinstimmende und zu niedrige Zahlen geliefert.)ie letzten beiden Versuche entstammen einer späteren Zeit. Die leschaffenheit des festen Amalgams war dieselbe, wie die bei der origen Versuchsreihe.

3. Versuchsreihe bei 30°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	festes Amalgam
30 g Amalgam von 3 % Na 50 g Quecksilber	$4^1/_2$	0.667	2.08
	$6^1/_2$	0.665	2.24
Übersättigte Lösung von 1.25 % Na	3	0.671	—
	$5^1/_2$	0.674	—
	Im Mittel:	0.669	2.16 Teile Natrium

4. Versuchsreihe bei 40°.

40 g Amalgam von 2.25 % Na 40 g Quecksilber	4	0.722	2.11
	$6^1/_4$	0.717	2.14
	Im Mittel:	0.720	2.13 Teile Natrium

5. Versuchsreihe bei 45.8°.
Heizflüssigkeit: Eine entsprechend siedende Petrolätherfraktion.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	Es enthalten 100 Teile festes Amalgam
40 g Amalgam von 2.25 % Na 40 g Quecksilber	5	0.745	2.10
	$7^1/_4$	0.732	2.12
Übersättigte Lösung von 1.16 % Na	$6^1/_2$	0.725	2.053
	$6^1/_4$	0.729	2.013
	Im Mittel:	0.733	2.07 Teile Natrium

6. Versuchsreihe bei 56.5—56.7°.
Heizflüssigkeit: Aceton.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	flüssiges Amalgam	festes Amalgam
55 g Amalgam von 2 % Na 25 g Quecksilber	$8^3/_4$	0.782	2.18
	$5^1/_2$	0.800	2.14
	$6^1/_2$	0.796	2.20
	8	0.805	2.14
	$9^1/_2$	0.788	2.15
	Im Mittel:	0.794	2.16 Teile Natrium

7. Versuchsreihe bei 64.7—64.9°.
Heizflüssigkeit: Methylalkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	flüssiges Amalgam	festes Amalgam
55 g Amalgam von 2 % Na 25 g Quecksilber	5	0.847	2.18
	$5^1/_4$	0.865	2.22
	6	0.851	2.25
	$6^1/_4$	0.838	2.05
	$7^1/_2$	0.871	2.09
	Im Mittel:	0.854	2.16 Teile Natrium

8. Versuchsreihe bei 81°.
Heizflüssigkeit: 50%iger Alkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	flüssiges Amalgam	festes Amalgam
40 g Amalgam von 2.6 % Na 40 g Quecksilber	$4^3/_4$	0.911	1.98
	5	0.926	2.03
	$6^1/_2$	0.914	2.11
	Im Mittel:	0.917	2.04 Teile Natrium

9. Versuchsreihe bei 90.4°.
Heizflüssigkeit: 10%iger Alkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	festes Amalgam
45 g Amalgam von 2.6 % Na 35 g Quecksilber	$4^1/_2$	0.965	2.11
	$6^1/_2$	1.003	2.16
	7	0.987	2.17
	Im Mittel:	0.985	2.15 Teile Natrium

10. Versuchsreihe bei 99.8°.
Heizflüssigkeit: Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	flüssiges Amalgam	festes Amalgam
15 g Amalgam von 2 % Na	4	1.125	2.10
	$4^1/_2$	1.105	2.19
65 g Amalgam von 1.4 % Na	$5^1/_2$	1.129	2.16
	$6^1/_4$	1.035	2.15
	Im Mittel:	1.10	2.15 Teile Natrium

Übersicht über die erhaltenen Mittelwerte.

Temperatur	100 Teile **flüssiges Amalgam** enthalten Teile Natrium	100 Teile **Quecksilber** enthalten Teile Natrium	100 Teile **festes Amalgam** enthalten	Berechnet für $NaHg_6$
0°	0.544	0.547	2.11	
25°	0.643	0.647	2.11	
30°	0.669	0.674	2.16	
40°	0.720	0.725	2.13	
45.8°	0.733	0.738	2.07 im Mittel 2.13 %	2.25 % Na
56.7°	0.794	0.800	2.16	
64.9°	0.854	0.861	2.16	
81°	0.917	0.925	2.04	
90.4°	0.985	0.995	2.15	
99.8°	1.10	1.112	2.15	

Wie man aus den vorstehenden Versuchen ersieht, lassen sich mit den Amalgamen exakte Löslichkeitsbestimmungen anstellen. Innerhalb des Intervalls 0—100° wird derselbe Bodenkörper erhalten, welcher in schönen Nadeln krystallisiert und die Zusammensetzung $NaHg_6$ besitzt. Darnach hat den Krystallen von Kraut und Popp unzweifelhaft noch Mutterlauge angehaftet. Man wird das Amalgam

$NaHg_6$ als das an Quecksilber reichste feste Amalgam des Natriums zu betrachten haben. Alle über 25° dargestellten gesättigten Mutterlaugen scheiden beim Abkühlen auf diese Temperatur denselben Körper ab. Auffallend ist die überaus geringe Löslichkeit des Natriums in Quecksilber, während nach den intensiven Erscheinungen bei der Einwirkung der beiden Metalle auf einander wohl bei weitem höhere Zahlen zu erwarten gewesen wären. Allein auch die Löslichkeit von Kalium, Baryum und Strontium in Quecksilber ist eine entsprechend geringe und beträgt nach den vorläufigen Versuchen, welche unten noch mitzuteilen sein werden, für

	K	Na	Ba	Sr
bei 0°	0.25	0.544	0.17	—
bei gewöhnlicher Temperatur	0.45	0.643	0.33	0.90—1.00[1] Teile

auf 100 Teile Amalgam.

Gouy,[2] welcher für andere Zwecke den Metallgehalt von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen verschiedener Metalle in Quecksilber bestimmte, hat durchgehends Zahlen erhalten, welche diese geringe Löslichkeit als Regel erscheinen lassen. Er fand in 100 Teilen Amalgam löslich 0.001 Teile Kupfer, 0.03 Silber, 0.13 Gold, 0.6 Zinn, 1.2 Wismut, 1.3 Blei, 1.8 Zink, 4.0 Teile Cadmium. Eisen war unlöslich.

Es ist ferner bemerkenswert, dafs Natrium löslicher als Kalium, Strontium löslicher als Baryum ist. Nach den Untersuchungen von Berthelot[3] verhalten sich die verdünnten Amalgame der beiden Alkalimetalle auch gegen Wasser umgekehrt wie die Metalle selbst. Wahrend Kalium bekanntlich auf Wasser unter weit höherer Wärmeentwickelung einwirkt wie Natrium, entwickelte ein der Formel $NaHg_{25}$ entsprechendes Natriumamalgam bei seiner Zersetzung durch Wasser etwa 60 k mehr, als ein analoges Kaliumamalgam. Hiermit steht auch die von Kraut und Popp beobachtete Bildung von Kaliumamalgam aus Natriumamalgam und Kalilauge oder Kaliumkarbonat in Beziehung. Die Löslichkeit des Natriums in Quecksilber steigt proportional der Temperatur und nimmt von 0—100° um etwa 100 %, also für 1° um etwa 1 % zu. Doch stellt das aus den erhaltenen Zahlen konstruierte Stück der Löslichkeitskurve keine gerade Linie dar. Hierauf wird jedoch erst näher einzugehen sein, wenn die Löslichkeit einer Reihe von Metallen in

[1] Die Lösung war jedoch wahrscheinlich übersättigt.

[2] *Journ. des Phys.* (1895) 4, 320.

[3] A. a. O.

Quecksilber mit genügender Genauigkeit und vor allem auch für Temperaturen über 100° festgestellt sein wird. Ich bin mit diesen Versuchen beschäftigt und habe mir von der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin bereits einen Apparat ausführen lassen, welcher das Erhitzen der Amalgame auf höhere Temperaturen und das gleichzeitige Filtrieren des verflüssigten Amalgams gestattet. Ich hoffe, über die Ergebnisse dieser Versuche bald berichten zu können.

Unter der Voraussetzung, dafs zwischen 0—100° das Natrium als Amalgam $NaHg_5$ in Lösung ist, berechnen sich für die Löslichkeit desselben bezogen auf 100 Teile Quecksilber folgende Werte:

für	0°	25°	30°	40°	45.8°	56.7°	64.9°	81°	90.4°	99.8°
	24.33	28.79	29.98	32.25	32.83	35.58	38.30	41.14	44.26	49.46

Teile $NaHg_5$.

Das Amalgam besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Der Versuch wurde mit gröfseren Mengen Substanz in einem Probierrohr angestellt, welches im Schwefelsäurebade bis 90° schneller, von da langsam erhitzt wurde. Die Temperatur des Bades wurde um etwa 1° höher gehalten als die des Amalgams. Dasselbe begann bei 105° zu erweichen, wobei die einzelnen Krystallnadeln noch nicht zerfielen, aber an den Rändern unscharf wurden. Bei 119° war alles zu einem schwer beweglichen Brei geworden, welcher aus einem flüssigen und einem höher schmelzenden festen Amalgam bestand und schliefslich bei 138—139° vollkommen dünnflüssig wurde. Bei freiwilligem Abkühlen im Schwefelsäurebade trat schon bei 137° teilweise Erstarrung ein, indem sich Nadeln abschieden. Bei 128° war alles zu einem Brei von schönen Nadeln erstarrt, welcher bei 103° vollkommen fest war. Dies Verhalten läfst sich so deuten, dafs das Amalgam $NaHg_5$ über 105° nicht mehr beständig ist, sondern unter Verlust von Krystallquecksilber in ein höher konzentriertes Amalgam übergeht. Abgespaltenes Quecksilber und festes Amalgam treten aber sofort in Wechselwirkung mit einander, indem das Quecksilber sich bis zu einer der herrschenden Temperatur entsprechenden Konzentration an Amalgam zu sättigen strebt. Man beobachtet also bei dieser Ausführung des Versuches keine reine Schmelzerscheinung. Andererseits zeigt der Versuch, dafs die Konzentration des flüssigen Amalgams bei 138° mindestens 2,25% Na betragen mufs. Die Löslichkeit des Natriums nimmt also über 100° ganz bedeutend zu, und die Löslichkeitskurve wird über 100° bei weitem steiler verlaufen, als unter 100°.

Merz und Weith[1] haben die Schmelzversuche so angestellt, dafs sie die flüssig gewordenen Anteile des Amalgams stetig abtropfen liefsen. Unter diesen Bedingungen beobachtet man aber ebenfalls nicht den Schmelzpunkt des ursprünglichen Materiales, sondern den eines neuen, während des Versuches erst entstandenen Amalgams. Nach denselben Forschern steigen die Schmelzpunkte fester Natrium- und Kaliumamalgame von willkürlicher Zusammensetzung mit steigender Konzentration bis zu einem Maximum, um darüber hinaus wieder zu fallen, Beobachtungen, welche Schumann[2] bestätigt hat. Auf die Versuche von Mazzotto[3] über das Erstarren und die Verflüssigung der Amalgame sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen.

Durch seine Eigenschaft, innerhalb eines so grofsen Temperaturintervalles von 100° aus seiner Quecksilberlösung unverändert auszukrystallisieren, ist das Amalgam $NaHg_5$ unzweifelhaft als ein einheitliches Individuum charakterisiert. Hinsichtlich seiner Molekularstruktur kann man verschiedener Meinung sein. Man kann annehmen, es sei eine bestimmte chemische Verbindung, oder es liege ihm eine solche zu Grunde, welche mit Krystallquecksilber krystallisiert, oder schliefslich, es sei nichts anderes, als ein mechanisches Gemenge, eine isomorphe Mischung oder feste Lösung. Die erste Auffassung ist wegen des leichten Zerfalles des Amalgams beim Schmelzen höchst unwahrscheinlich. Über die beiden anderen Möglichkeiten läfst sich bisher mehr nur nach dem chemischen Gefühl, als an der Hand von Thatsachen urteilen. Unserem chemischen Gefühl aber liegt es entschieden näher, in den Amalgamen chemische Verbindungen anzunehmen. Dafür spricht die Erhöhung des Schmelzpunktes. Man könnte daher geneigt sein, in dem vorliegenden Fall eine Verbindung NaHg oder Na_2Hg vorauszusetzen, die Formel $NaHg_5$ also in $NaHg + 4Hg$ oder $Na_2Hg + 9Hg$ aufzulösen und damit das Amalgam $NaHg_5$ mit einem krystallwasserhaltigen Salz oder sonst einer Substanz in Analogie zu setzen, welche beim Krystallisieren aus einem Lösungsmittel dieses zur Krystallbildung aufnimmt. Die Resultate der erwähnten Versuche von Merz und Weith über die Zersetzung der Amalgame beim Erhitzen würden sich mit dieser Auffassung durch die Voraussetzung in Einklang bringen lassen, dafs die bei

[1] A. a. O.
[2] *Wied. Ann.* (1891) **43**, 111.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 571 und 572.

diesen Versuchen angewandten Temperaturen zu hohe waren und über den Zersetzungspunkten auch dieser einfachsten Amalgame lagen. Dann sollte es gelingen, durch Innehaltung niederer Temperaturen und unter Beobachtung des Dampfdrucks des erhitzten Amalgams und des Verlaufes der Dampfdruckkurve die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die einfachsten Verbindungen zwischen Metallen und Quecksilber zu fassen sind.

Diese Verbindungen nehmen beim Auflösen in überschüssigem Quecksilber dieses und zwar in wechselnden Verhältnissen je nach der innegehaltenen Temperatur als Krystallquecksilber auf, und es entstehen so verschiedene krystallisierte Amalgame eines Metalles, welchen die gleiche Verbindung zu Grunde liegt, genau wie eine grofse Anzahl von Salzen je nach den Bedingungen verschiedene Hydrate zu bilden vermag. Es wird daher zunächst von Wichtigkeit sein, die Löslichkeitsversuche fortzusetzen, um allgemein festzustellen, welche festen Amalgame bei steigender Temperatur entstehen.

Auch mag als ein Vorteil der hier eingeschlagenen Untersuchungsmethode hervorgehoben werden, dafs dieselbe den Weg eröffnet, die Eigenschaften der Amalgame fortan nicht mehr an willkürlichen, sondern an diesen unter ganz bestimmten Bedingungen entstehenden Präparaten zu studieren. Denn es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dafs die Ergebnisse nur solcher Untersuchungen von festen Amalgamen zur Vergleichung und Verallgemeinerung herangezogen werden können, welche an vergleichbaren Objekten und nicht an mehr oder minder willkürlich hergestellten Präparaten d. h. an unzweifelhaften Gemischen angestellt worden sind. Auf diese Ursache sind z. B. auch die von MERZ und WEITH[1] beobachteten Erscheinungen der Schmelztemperaturen von Natrium- und Kaliumamalgamen zurückzuführen. So wurden beim Natriumamalgam folgende Schmelzpunkte erhalten:

% Na	Schmelzpunkt	% Na	Schmelzpunkt
3.0	152—160°	15.5	175—180°
4.7	305—315°	24.8	160—180°
9.3	276—299°	29.2	175—180°
12.7	190—209°	34.0	168—175°
14.0	170—190°	37.9	152—159°

[1] l. c.

Insofern diese Zahlen eine Beurteilung gestatten, lassen sie vermuten, dafs das Präparat mit einem Gehalt von 9,3 % Natrium bereits eine Legierung, d. h. ein Gemenge von Natriumamalgam und überschüssigem Natrium war. Unter dieser Voraussetzung sind die gefundenen Schmelzpunkte durchaus im Einklang mit der Theorie der Schmelzpunkterniedrigung von Legierungen und speziell mit den Beobachtungen, welche in neuerer Zeit von Heycock und Neville bei Schmelzpunktbestimmungen von Legierungen in grofser Zahl gemacht worden sind. Damit steht im Zusammenhang, dafs die an Natrium und Kalium reichen Amalgame mit wachsendem Gehalt an Alkalimetall weich wie dieses werden und das Wasser stürmisch, unter Umständen unter Feuererscheinung zersetzen, während diejenigen festen Amalgame, welche kein freies Metall enthalten, auf Wasser nur träge einwirken.

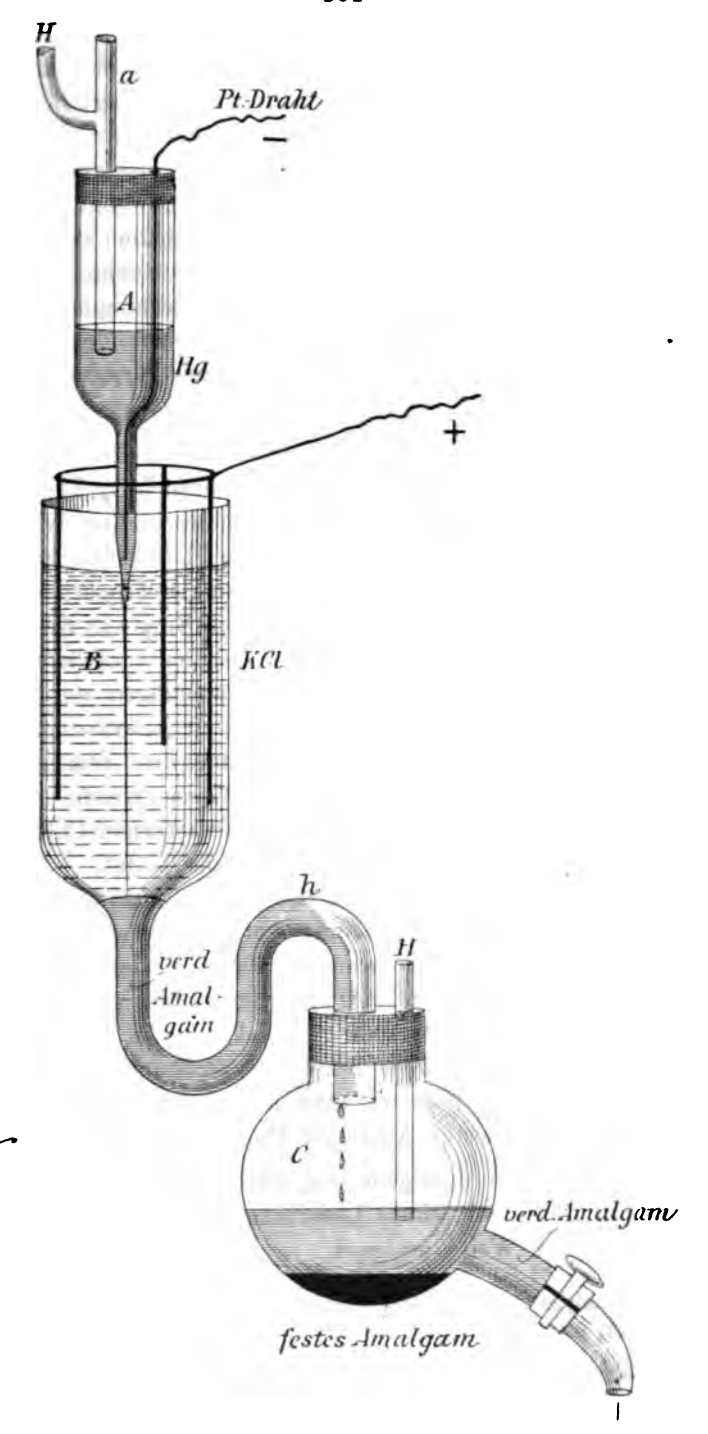
II. Kaliumamalgam.

Die Versuche über Kalium-, Baryum- und Strontiumamalgam sind noch nicht weit vorgeschritten und seien daher nur kurz besprochen.

Das Kaliumamalgam wurde durch elektrolytische Zersetzung von Chlorkaliumlösung mittels einer Quecksilberkathode in einem Apparat dargestellt, welcher, im Prinzip einem von Nernst[1] angegebenen Vorlesungsapparat nachgebildet, mit Leichtigkeit die Darstellung gröfserer Mengen festen Kaliumamalgams gestattet. Die Einrichtung des Apparates ist aus nachstehender Zeichnung verständlich.

Das in den Trichter *A* gegebene Quecksilber fliefst aus demselben durch eine Kapillare von möglichst engem Querschnitt — $^1/_2$—1 mm — in Gestalt eines dünnen Fadens durch den im Gefäfs *B* befindlichen Elektrolyten, kalt gesättigte wässrige Chlorkaliumlösung. Das entstandene Amalgam gelangt durch das Abflufsrohr in die Vorlage *C*. Aus dieser wird es in kleine Tropftrichter abgezogen und hieraus vermittelst der Röhre *a*, welche mit dem Abflufsrohr des Tropftrichters durch einen kurzen Gummischlauch verbunden wird, wieder in den Trichter *A* eingefüllt. Diesen Kreislauf macht das Quecksilber bezw. das verdünnte Amalgam so lange, bis es wegen seiner Konsistenz nur mehr in einzelnen Tropfen aus dem Trichter *A*, welcher inzwischen mit anderen von immer gröfseren Querschnitten der Rohrmündung vertauscht worden ist, herauskommt,

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 308; referiert *Chem. Centralbl.* (1897) 1, 450.



Etwa $^1/_3$ der natürlichen Gröfse.

oder bis die Wasserstoffentwickelung an dem durchfliefsenden Quecksilberfaden zu grofs wird. Es ist daher zweckmäfsig, das Quecksilber recht schnell hinter einander aufzugeben, damit der Elektrolyt durch die energische Zersetzung warm wird, und das durchfliefsende Amalgam durch die erhöhte Temperatur möglichst lange dünnflüssig gehalten wird. In dem Mafse, wie das Amalgam konzentrierter wird, setzt es in der Vorlage *C* festes Amalgam in schönen krystallisierten Massen ab. Auch finden sich nach Beendigung des Versuches gewöhnlich in dem Abflufsrohr von *B* nach dem Abgiefsen des flüssigen Amalgams sehr schön ausgebildete Krystalle.

Damit das Amalgam durch Oxydation nicht leidet, wird sowohl in den Trichter *A*, wie in die Vorlage *C* und ebenso in die zum Transport des Amalgams von *C* nach *A* gebrauchten Tropftrichter während der ganzen Versuchsdauer gut getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Die Kathode besteht aus einem Platindraht, welcher in das Quecksilber des Trichters *A* möglichst tief eintaucht, die Anode aus dünnen Kohlestäbchen, welche mit einem Ring aus Kupferdraht verbunden sind. Wegen des sich massenhaft entwickelnden Chlorgases mufs dieser Ring gut mit Paraffin überzogen werden. Die Krümmung des Abflufsrohres von *B* ist so zu bemessen, dafs das höchste Niveau desselben bei *h* etwas unter der Verengung des Elektrolysiergefäfses *B* bleibt. Auf diese Weise erreicht man, dafs das im Abflufsrohr verbleibende Amalgam der wässerigen Chlorkaliumlösung nur eine sehr kleine Zersetzungsfläche bietet, — ohnedies ist die Geschwindigkeit der Zersetzung von Kaliumamalgam durch Chlorkaliumlösung eine äufserst geringe — und dafs damit die Elektrolyt und Amalgam trennende Chloroformschicht der Anordnung von Nernst zum Vorteil des Amalgams und des Experimentators vermieden wird. Bei 8—10 Volt lassen sich 1000 g Quecksilber in 4—5 Stunden, während deren das Quecksilber bezw. das verdünnte Amalgam den Elektrolyt etwa 150 mal passiert, etwa in 800 g 0.45 %iges flüssiges und 200 g 1.5 %iges festes Amalgam überführen.

Das Gemisch von flüssigem und festem Amalgam wird durch Absaugen durch den mit einem Lederscheibchen versehenen Goochtiegel in bekannter Weise getrennt.

Analyse von Mutterlaugen verschiedener Darstellung:
0.47, 0.46, 0.45, 0.47, 0.45 % K bezogen auf Amalgam.

Analyse des festen Amalgams von verschiedenen Versuchen:
1.57, 1.45, 1.50, 1.46 % K.

Kühlt man die oben erhaltenen Mutterlaugen durch Einstellen in schmelzendes Eis während einiger Stunden auf 0° ab, so scheidet die Mutterlauge ausgezeichnet ausgebildete, grofse, harte, silberglänzende Krystalle von $^1/_2$—1 cm Kantenlänge ab. Es sind meistenteils Würfel mit Oktaëder- und Rhombendodekaëderflächen als Abstumpfungen; häufig sind sie treppenförmig ausgebildet und immer von ausgezeichneter Spaltbarkeit nach den Hexaëderflächen. Sie schliefsen immer Mutterlauge ein. Diese — und nicht Quecksilber! — wird beim Pressen wenn auch nur schwierig abgegeben und momentan wieder aufgesaugt, wenn sie wieder in Berührung mit dem Krystall gelangt. Die Krystalle müssen daher für die Analyse zerschlagen und gut abgesaugt werden, sonst liefern sie zu niedrige Werte (1.33—1.38 $^0/_0$ K); gut abgeprefst ergaben sie 1.58 und 1.51 $^0/_0$ K.

Gehalt der Mutterlaugen von 0°:
0.268, 0.271, 0.254, 0.253, 0.279, 0.267 $^0/_0$ K.

Das feste Amalgam läfst sich sehr leicht schmelzen. Bei langsamer Abkühlung krystallisiert es wiederum in ausgezeichneten Würfeln, wie denn überhaupt von den Amalgamen der Alkali- und Erdalkalimetalle das des Kaliums das schönste und am leichtesten zu handhabende ist. Die Würfel hatten nach der Analyse einen Gehalt von 1.62 und 1.57 $^0/_0$ K. Die Formel KHg_{12} verlangt 1.60 $^0/_0$ K.

Somit, auch ihren Eigenschaften nach, sind diese Krystalle identisch mit denen, welche Kraut und Popp durch Zersetzung von Kaliumkarbonat mit Natriumamalgam wenn auch nicht ganz frei von Natrium erhalten hatten.

III. Baryumamalgam.

Baryumamalgam ist durch Elektrolyse einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chlorbaryumlösung sowohl in dem oben beschriebenen Apparat als auch nach der gewöhnlichen Methode mit Quecksilber als Kathode dargestellt worden; später ausschliefslich nach der zweiten Methode, weil das Baryumamalgam so sehr leicht entsteht und diese sich durch ihre gröfsere Einfachheit empfiehlt. Man kann dieselbe sogar als Vorlesungsversuch verwenden, um die Entstehung der Amalgame durch Elektrolyse zu zeigen. Denn schon nach kurzer Versuchsdauer wachsen aus dem Quecksilber baumartige, verästelte Gebilde heraus, welche einen hübschen Anblick gewähren und binnen kurzer Frist den ganzen Zwischenraum zwischen Kathode und Anode erfüllen. Nach Beendigung des Versuches

erhält man auch hier wieder festes und flüssiges Amalgam neben einander, welche nach der mehrfach beschriebenen Weise von einander getrennt werden. Bisher sind nur zwei genaue Versuchsreihen, bei 64.7° und bei 81°, ausgeführt worden, und zwar um zunächst die wahre Zusammensetzung des erhaltenen festen Amalgams sicher zu ermitteln. Erfahrungsgemäfs schliefsen die bei diesen Temperaturen entstehenden Krystalle bei weitem weniger Mutterlauge ein und sind auch leichter durch Absaugen von anhaftender Flüssigkeit zu befreien, als die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Krystalle, so dafs die bei der Analyse jener Präparate gefundenen Zahlen meistens zuverlässiger sind. Die folgenden Versuchsergebnisse werden dies zeigen.

Gehalt des ursprünglichen flüssigen	festen Amalgams bei 21°:
0.333 % Ba	4.80 % Ba
0.327 „ „	4.79 „ „
0.309 „ „	4.97 „ „
	5.12 „ „
	bezogen auf Amalgam.

Gehalt der Mutterlauge bei 0°:

0.160 % Ba.
0.171 „ „
0.178 „ „

Versuchsreihe bei 64.7°.
Heizflüssigkeit: Methylalkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Es enthalten 100 Teile flüssiges Amalgam	festes Amalgam
25 g Amalgam von 5 % Ba 55 g Quecksilber	3	0.790	5.27
	4	0.820	5.08
	6	0.830	5.17
	Im Mittel:	0.813	5.17 Teile Baryum

Versuchsreihe bei 81°.
Heizflüssigkeit: 50%iger Alkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	flüssiges Amalgam	festes Amalgam
30 g Amalgam von 5 % Ba 50 g Quecksilber	3	0.976	5.25
	3	0.952	5.27
	4	1.006	5.22
	5	0.942	5.20
	Im Mittel:	0.969	5.24 Teile Baryum

Der Formel $BaHg_{12}$ entsprechen 5.40 % Ba; die in den beiden Versuchsreihen für die festen Baryumamalgame gefundenen Mittelwerte weichen von dem theoretischen nur um 3—4 % ab. Dem festen Baryumamalgam kommt demnach die Formel $BaHg_{12}$ zu. Man wird annehmen dürfen, daſs auch das ursprüngliche feste Amalgam dieselbe Zusammensetzung besitzt, und daſs den analysierten Präparaten nur noch Mutterlauge angehaftet hat. Das Baryumamalgam krystallisiert in harten, glänzenden, kleinen Würfeln mit vielfach abgestumpften Kanten und Ecken. Wie seine Lösung, so oxydiert es sich selbst an der Luft äuſserst energisch und überzieht sich mit einer grauen Haut. Aus demselben Grunde läſst es sich auch an der Luft nicht schmelzen. Dagegen wird es von Wasser äuſserst träge zersetzt, so daſs man oxydierte Präparate durch Abspülen mit Wasser wieder reinigen kann.

Guntz und Férée[1] haben für ein krystallisiertes Baryumamalgam, welches sie aus dem ursprünglichen, elektrolytisch gewonnenen in der Weise erhielten, daſs sie jenes in einem Lederbeutel abpreſsten und dann erhitzten (?), 4.03 und 4.29 % Ba, entsprechend einer Formel $BaHg_{16}$, gefunden. Unter einem Druck von 200 kg auf 5 qcm ging dieses Amalgam unter Verlust von Quecksilber in ein Amalgam von der Zusammensetzung $BaHg_{12}$ über. Die genannten Forscher haben leider versäumt, die von dem Amalgam $BaHg_{16}$ abgepreſste Flüssigkeit zu untersuchen, ob dieselbe in der That Quecksilber oder nicht vielmehr verdünntes Amalgam war. Wenigstens geben sie nichts darüber an. Die Existenz des Amalgams $BaHg_{16}$ erscheint daher fraglich, und die von Guntz und Férée erhaltenen niedrigen Zahlen werden darauf zurückzuführen sein, daſs sie noch nicht völlig von Mutterlauge befreite Präparate analysiert haben.

IV. Strontiumamalgam.

Das Strontiumamalgam, das nach den bisherigen Erfahrungen am wenigsten angenehm zu handhabende Amalgam, wurde durch Elektrolyse einer gesättigten Chlorstrontiumlösung gewonnen. Während sich bei der Darstellung des Baryumamalgams nur sehr geringe Mengen Wasserstoff an der Kathode entwickeln, entweichen bei der Elektrolyse der Chlorstrontiumlösung groſse Mengen des Gases, welche von der Zersetzung des Wassers durch das entstandene Strontiumamalgam herrühren. Der Elektrolyt wird durch die massen-

[1] *Bull. Soc. Chim.* 1896, 834.

1. 200 g flüssiges Amalgam von 0.685 % Na-Gehalt und 100 ccm Wasser

Zeit Stunden	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster Menge Na ber. auf 1 Stunde g
Nach		
2	0.0280	
4½	0.0451	0.0068
8	0.0865	0.0118
24	0.3313	0.0154
49½	0.7249	0.0154
56½	0.8059	0.0116
72	0.9417	0.0088
80½	1.0015	0.0070
94½	1.0699	0.0048
102½	1.1289	0.0074
118½	1.1695	0.0026
127½	1.2037	0.0038
144	1.2429	0.0024
150½	1.2704	0.0042
172½	1.3136	0.0020

Amalgam vollständig zersetzt.

2. 250 g flüssiges Amalgam von 0.685 % Na-Gehalt und 150 ccm Wasser

Zeit Stunden	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster Menge Na ber. auf 1 Stunde g
Nach		
8	0.1725	0.0216
24	0.4227	0.0156
33	0.5177	0.0106
49½	0.6902	0.0104
56	0.7592	0.0106
77½	0.8627	0.0048
121½	1.0524	0.0044
129½	1.0869	0.0044
143½	1.1559	0.0050
172½	1.2939	0.0052
189½	1.3974	0.0060
215½	1.5182	0.0046
238½	1.6389	0.0052
287½	1.7252	0.0018

Amalgam vollständig zersetzt.

3. 200 g flüssiges Amalga[m] von 0.685 % Na-Gehalt [und] 100 ccm $^1/_{10}$-norm. NaCl

Zeit Stunden	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster [Menge Na ber. auf 1 Stunde] g
Nach		
6½	0.0700	0.0
22½	0.1652	0.0
48½	0.2436	0.0
71	0.3052	0.0
94	0.3572	0.0
118	0.4276	0.0
216	0.5984	0.0
310	0.7808	0.0
382	0.9266	0.00
478	1.0388	0.00
598	1.1378	0.00

Versuch abgebrochen.

hafte Bildung von Strontiumchlorat, welches durch Eindampfen in schönen langen Nadeln zu gewinnen ist, sehr bald erschöpft, und die Ausbeuten an Amalgam sind keine guten. Das erhaltene Gemisch von festem und flüssigem Amalgam bildet, weil das feste Amalgam aus äufserst feinen Krystallen besteht, das flüssige Amalgam aber übersättigt und dickflüssig ist, einen zähen Brei, welcher sich an der Luft sehr leicht oxydiert und nur schwierig abzusaugen ist. Dasselbe war bei den Löslichkeitsversuchen der Fall, so dafs die Resultate, welche bisher noch nicht einwurfsfrei sind, nicht im einzelnen mitgeteilt werden sollen. Die Beobachtung, dafs aus den gesättigten bezw. übersättigten Lösungen des Amalgams bei ruhigem Stehen grofse, äufserst harte, silberglänzende Krystalle mit allerdings wenig scharf ausgebildeten Flächen und Kanten auskrystallisieren, zeigt den Weg, wie die Schwierigkeiten zu überwinden sein werden.

…n	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster MengeNa ber. auf 1 Stunde g
4. …g flüssiges Amalgam …685 % Na-Gehalt und …ccm $^1/_{10}$-norm. Na_2CO_3		
	0.1660	0.0094
	0.3807	0.0066
	0.4872	0.0026
	0.6037	0.0042
	0.8177	0.0022
	1.0033	0.0020
	1.1025	0.0014
	1.2417	0.0014
	1.3227	0.0006

…rsuch abgebrochen.

Zeit Stunden	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster MengeNa ber. auf 1 Stunde g
5. 280 g flüssiges Amalgam von 0.685 % Na-Gehalt und 150 ccm $^1/_4$-norm. NaOH		
Nach		
1	0.2250	0.2250
2	0.4845	0.2595
3	0.8475	0.3630
4	1.2615	0.4140
5	1.6590	0.3975
6	1.8840	0.2250
7	1.9185	0.0345

Amalgam vollständig zersetzt.

Zeit Stunden	Aufgelöste Menge Na g	Zunahme an aufgelöster MengeNa ber. auf 1 Stunde g
6. 250 g flüssiges Amalgam von 0.685 % Na-Gehalt und 150 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH		
Nach		
$1^1/_2$	0.1380	0.0920
$2^1/_2$	0.1553	0.0174
$8^1/_2$	0.3106	0.0258
9	0.3451	0.0690
$24^1/_2$	1.0351	0.0446
$32^1/_2$	1.3636	0.0410
$48^1/_2$	1.7266	0.0228

Amalgam vollständig zersetzt.

Das ursprünglich erhaltene flüssige Amalgam enthielt 0.96 bezw. 1.22 % Sr, war aber ohne Zweifel übersättigt, da es nach längerer Zeit ebenfalls die oben beschriebenen Krystalle absetzte. Von diesen Krystallen sind eine grofse Anzahl mit demselben Ergebnis: 3.28, 3.16, 3.27, 3.06, 3.23 % Sr. (bezogen auf Amalgam) analysiert worden, während der Gehalt des ursprünglichen festen Amalgams zu 3.61, 3.64, 3.73, 3.69 % Sr gefunden wurde. Es ist anzunehmen, dafs diese Präparate identisch sind und nach gehöriger Entfernung der Mutterlauge die Zusammensetzung $SrHg_{11}$ besitzen, nach welcher sich 3.82 % Sr berechnen. Die bei den Löslichkeitsversuchen bei 64° bezw. 81° erhaltenen fester Amalgame gaben noch wenig übereinstimmende Zahlen: 5.22, 5.03, 5.66, 4.20, 4.54, 4.91, 5.06 % Sr, während die Formel $SrHg_8$ 5.17 % Sr verlangt. Ob in der That beim Strontium schon unter 100° verschiedene feste Amalgame

bestehen, werden die systematisch durchgeführten Löslichkeitsversuche lehren. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen für 64.7° etwa 1.50 %, für 81° etwa 1.62 % Strontium; sie sind also erheblich höher, als die des Baryumamalgams bei den entsprechenden Temperaturen.

Guntz und Férée[1] haben durch Elektrolyse von Chlorstrontiumlösung ebenfalls Strontiumamalgam dargestellt. Beim Abpressen des Amalgams mit der Hand in einem Lederbeutel blieb ein krystallisiertes Amalgam von der Zusammensetzung $SrHg_{14}$ (Theorie 3.02 % Sr) zurück. Durch Ausübung eines Druckes von 200 kg auf 1 qcm ging dieses unter Verlust von Quecksilber in ein Amalgam $SrHg_{11}$ über.

Auch hier wird, wie bei dem entsprechenden Versuch der beiden Autoren mit Baryumamalgam, das abgeprefste Quecksilber verdünntes Amalgam gewesen und die Existenz des Amalgams $SrHg_{14}$ demnach zu bezweifeln sein.

Schliefslich seien noch kurz einige Beobachtungen erwähnt, welche bei der Zersetzung von Natriumamalgam durch Wasser bezw. Natronlauge oder Natriumsalzlösungen gemacht worden sind und zur Anstellung weniger vorläufiger Versuche geführt haben. Dieselben wurden so ausgeführt, dafs flüssiges Amalgam von 0.685 % Natriumgehalt mit Wasser oder der betreffenden Lösung überschichtet, und bei konstant auf 20° gehaltener Temperatur die Zunahme des Titers in bestimmten Zeiträumen ermittelt wurde. Die folgende Tabelle enthält die aus den Versuchen berechneten Zahlen.

(Siehe Tabelle auf S. 306 und 307.)

Die Zahlen machen keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit. Sie lassen jedoch deutlich ersehen, dafs die Zersetzung des Natriumamalgams — und, wie hinzugefügt sein mag, aller bisher untersuchter Amalgame — durch Wasser nicht stürmisch, wie man es meist angegeben findet, sondern im Gegenteil nur sehr langsam verläuft. Auch werden die festen Amalgame, welche keine freien Metalle mehr enthalten, durchaus nicht schneller zersetzt. Entsprechend der Theorie erfährt die Reaktion mit der Menge der entstehenden Natronlauge eine fortwährende Verzögerung. Chlornatrium und Soda verzögern die Auflösungsgeschwindigkeit des Amalgams etwa 3 mal so stark, als die bei der Zersetzung des Amalgams durch Wasser entstehende Natronlauge. Höchst auffallend jedoch

[1] *Bull. Soc. Chim.* **1897**, 390.

war die Einwirkung von Natronlauge, welche aus dem sogenannten reinen Ätznatron des Handels hergestellt war. (Versuch 5 und 6 der Tabelle.) Das Amalgam wurde unter stürmischer Wasserstoffentwickelung zersetzt, und die Zersetzung verlief bei stärkeren als $^1/_4$-norm. Laugen so aufserordentlich schnell, dafs an ein quantitatives Verfolgen der Reaktion nicht zu denken war.

Bei $^1/_4$-norm. Lauge geht die Zersetzung des Amalgams noch etwa 40 mal, bei $^1/_{10}$-norm. Lauge ungefähr 5 mal schneller vor sich, wie die Zersetzung durch Wasser bezw. die entstehende Natronlauge.[1] Da die Natronlauge an sich somit nicht der Grund für die überraschende Erscheinung sein konnte, wurde das Ätznatron analysiert und neben Kieselsäure Eisen, Zink und Aluminium, wenn auch nur in geringen Mengen aufgefunden. Reine Natronlauge, aus Natrium oder Natriumamalgam bereitet, zersetzt Natriumamalgam durchaus langsam. Versetzt man dieselbe aber mit der Auflösung eines Metalles, dessen Hydroxyd in Natronlauge löslich ist, in geringer Menge, z. B. mit Zinksulfat- oder Bleiacetatlösung, so erfolgt sofort mehr oder minder energische Wasserstoffentwickelung. Die stürmische Wasserstoffentbindung bei der Einwirkung der gewöhnlichen Natronlauge auf das Amalgam beruht also unzweifelhaft auf der Anwesenheit jener Metalle und wird wahrscheinlich auf elektrische oder katalytische Ursachen zurückzuführen sein. Hierüber sollen jedoch fernere Versuche erst entscheiden. An diesen werden sich die Herren stud. H. Iggena und H. Winter beteiligen. Herrn Iggena verdanke ich die Analysen der Baryum- und Strontiumamalgame.

Vor allem aber möchte ich Herrn Dr. W. Böttger für die ausgezeichnete und unermüdliche Hilfe, mit welcher er mich während seines Hierseins bei einem Teil der Versuche unterstützt hat, auch an dieser Stelle meinen allerherzlichsten Dank sagen.

[1] A. v. Baeyer hat bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Reduktion der Terephtalsäure mit Natriumamalgam (*Ann. Chem.* 251, 288) ähnliche Versuche mitgeteilt.

Göttingen, Chemisches Institut der Universität, im April 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1898.

Über Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen.[1]

Von

Carl von Schele.

Einleitung.

Wegen des Verhaltens des Didymoxyds bei Erhitzung war die Einheitlichkeit dieses Stoffes schon früh in Zweifel gezogen worden. So sagt Cleve z. B:[2] „Es dürfte hier angeführt werden, dafs es nicht unmöglich sei, dafs es in dem Didymoxyde ein neues Element gäbe, welches die Ursache der braunen Farbe ist, die das Didymoxyd beim Glühen in der Luft annimmt.“ 1885 ist es Auer von Welsbach gelungen,[3] den Stoff, der die Ursache der braunen Farbe des Didymoxyds war, zu isolieren. Er nannte diesen Stoff Praseodym (eigentlich Praseodidym)[4] wegen der grünen Farbe, welche die Salze charakterisiert. Die Methode, die er verwandte, bestand in einer wiederholten Umkrystallisation der gemischten Lanthan- und Didymnitrate, wobei das Praseodidym zuerst dem Lanthan folgt, wovon es aber getrennt werden kann durch fortgesetztes Fraktionieren. Die Arbeit von Welsbach über das Praseodidym beschränkt sich auf die Isolierung dieses Stoffes, auf eine provisorische Bestimmung des Atomgewichtes und der Konstitution des Superoxyds, und eine Spektraltafel der Absorptionslinien. Die später folgenden Arbeiten über Praseodidym sind so gut wie ausschliefslich von spektralanalytischem Inhalt.

Einige Jahre nach der Darstellung des Praseodidyms von

---

[1] Ins Deutsche übertragen von C. Reutercrona.

[2] „Über einige Lanthan- und Didymvereinigungen“ (*Übersicht der Verhandlungen der kgl. wissenschaftl. Akademie 1878*).

[3] Auer von Welsbach: „Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente“ (*Monatsh. Chem.* [1885] **6**, 477).

[4] In vorliegender Arbeit ist die freilich etwas längere, aber, wie es mir scheint, bessere Benennung Praseodidym verwendet worden, welche auch diejenige ist, die von allen Forschern dieses Gebietes, mit Ausnahme von Welsbach, verwendet worden ist.

WELSBACH unternahmen KRÜSS und NILSON[1] eine spektroskopische Untersuchung einer Menge Präparate verschiedener Erdminerale, wobei sie zu dem Schluſs kommen, daſs jedes Absorptionsmaximum eine spezielle Erde charakterisiert.

Praseodidym bestand demnach aus vier Komponenten:

	λ
Di_ξ	482.0
$Di_\varkappa$	469.0
Di_υ	445.1
Di_ι	444.7

wenn λ bezeichnet: „Charakteristische Linie im Absorptionsspektrum der Nitratlösung des Elementes.“ Für die Absorption in Gelb geben spätere Forscher die Absorptionsmaxima bis λ 596.7 und 591.7 an. KRÜSS und NILSEN haben nur die letzteren beobachtet — ohne Zweifel wegen der geringen Menge Praseodidym, die in dem von ihnen verwendeten Präparate vorhanden war — und von so geringer Intensität, daſs sie keine festen Schlüsse hinsichtlich deren Zusammengehörigkeit mit einer der übrigen Linien ziehen konnten.

Hiernach wurde der Gegenstand von BETTENDORFF[2] aufgenommen und einige Jahre später von SCHOTTLÄNDER.[3] Die BETTENDORFF'schen Untersuchungen scheinen die von KRÜSS und NILSON aufgestellte Theorie zu bestätigen, denn bei spektroskopischer Prüfung der Mutterlaugen, die er bei seinem Versuch, Praseodidym nach der Methode von WELSBACH herzustellen, gefunden hatte, kam er zu dem Resultate, daſs auch dieser Stoff zerteilt worden war, indem er Fraktionen erhielt, die nur Absorptionsbänder in Blau gaben. SCHOTTLÄNDER kam bei seinen Untersuchungen keineswegs zu diesem Resultat. Dagegen hält er für wahrscheinlich, daſs Praseodidym aus einer Mischung von zwei Elementen besteht, deren Oxyde nach dem Glühen in der Luft die Formeln R_2O_3 und RO_2 haben, dieses wegen des geringen Gehaltes an Sauerstoff in dem Superoxyde. SCHOTTLÄNDER giebt an, daſs die Absorptionsmaxima der Praseodidymnitrate bei

---

[1] G. KRÜSS und L. F. NILSON: „Studien über die Komponenten der Absorptionsspektra seltener Erden“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1887] [2] **20**, 2134).
[2] BETTENDORFF: „Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe“ (*Ann. Chem. Pharm.* [1891] **256**, 159).
[3] P. SCHOTTLÄNDER: „Untersuchungen über die Metalle der Cer-Gruppe“ (II. Abhandlung) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1892] [1] **25**, 569).

$\lambda = 596.7$
590.0
481.1
468.9
443.9

liegen.

Endlich ist das Spektrum des Praseodidyms von Forsling[1] untersucht worden und seine Werte für die Absorption:

$\lambda = 596.6$
591.7
481.3
468.7
445—442

stimmen gut mit denen Bettendorff's überein. — Was jetzt die Hypothese von Krüss und Nilson betrifft, daſs wenigstens vier Komponenten von Praseodidym existieren, giebt es bei keinem von den übrigen Forschern dieses Gebietes, möglicherweise mit Ausnahme von Bettendorff, und auch nicht in dieser Arbeit irgend eine Thatsache, welche dieselbe bestätigen kann. Bettendorff glaubt freilich die Absorption in Gelb wegfraktioniert zu haben, aber die Bänder in Blau begleiten einander immer. Die langwierigen Fraktionierungen, die von Welsbach, Schottländer und mir vorgenommen worden sind, haben nicht irgend welche Variation in diesen Bändern gezeigt. — Die Unhaltbarkeit der Krüss-Nilson'schen Theorie und die Fehlschlüsse, zu welchen sie führen kann, sind besonders von Schottländer hervorgehoben worden. — Bettendorff schreibt:[2] „Sie (Krüss und Nilson) gelangten bei ihren Untersuchungen zu der Vermutung, daſs auch Auer von Welsbach's Neodidym und Praseodidym Gemenge verschiedener Erden sein müssen. Für die letztere Komponente des Didyms hat sich diese Vermutung als richtig gezeigt."

Dieses ist die einzige Stelle in der Abhandlung von Bettendorff, wo er die Spaltung des Praseodidyms erwähnt. Er glaubt, daſs eine solche stattgefunden hat der Spektralverhältnisse wegen, die aus einer beigefügten Tafel sich ergeben. Das Ausgangsmaterial zu den Bettendorff'schen Untersuchungen bestand aus einem stark lanthanhaltigen Didymmaterial, das er nach der Methode von Welsbach fraktioniert und in 23 Fraktionen geteilt hatte, von denen

---

[1] S. Forsling: „Über die Absorptionsspektra des Didyms und des Samariums" (Beilage zu den *Verhandlungen der kgl. Akademie der Wissenschaften*, Band 18 [I. Abteil.] Nr. 4 und 10).

[2] Angef. Arb. S. 166.

Fraktion 23 als reines Lanthan erkannt wurde. Von diesen Fraktionen hat er eine Platte des Sulfates, Dicke 0.27 mm, von den Mutterlaugen 2, 7, 12 und 18 spektroskopisch untersucht. Von diesen zeigt die Mutterlauge 2 vollständig das Spektrum des alten Didyms, die Mutterlauge 18 nur die Praseodidymbänder in Blau. Jetzt kann man sich fragen: wenn ich nach der Methode WELSBACH's eine Mischung von Lanthan und Didym fraktioniere und wenn eine der Fraktionen nach dem Lanthan zu ein solches Absorptionsspektrum wie die Mutterlauge 18 BETTENDORFF's zeigt, ist es dann wahrscheinlich, dafs, weil in diesem Spektrum nur die Absorption in Blau beobachtet werden kann, eine Zerteilung des Praseodidyms stattgefunden hat? Mir scheint, dafs ein solcher Schlufs voreilig ist. Sowohl BETTENDORFF als SCHOTTLÄNDER geben die Intensität der Absorption des Praseodidyms in der Nähe der D-Linie schwächer als die Intensität in dem blauen Feld an. Die Möglichkeit ist dann nicht ausgeschlossen, dafs bei BETTENDORFF keine Zerteilung des Praseodidyms stattgefunden hat, sondern der Gehalt des Lanthans, der ohne Zweifel in der Mutterlauge 18 zugegen ist, wirkt, als ob die Lösung des Praseodidyms verdünnt worden wäre, wobei die Intensität der Bänder abnimmt, und das Band an D, das an Intensität den übrigen sehr bedeutend nachsteht, zuerst ausgelöscht wird. Auch SCHOTTLÄNDER hat eine Tafel über die Absorptionsspektra in Fraktionen gemacht, dargestellt nach der Methode WELSBACH's. Von diesen enthalten Fraktion I und die Fraktionen in deren Nähe Lanthan und die Fraktionen in entgegengesetzter Richtung enthalten Didym. In Fraktion I, nach Angabe stark lanthanhaltig, zeigt sich auf der Figur SCHOTTLÄNDER's die Absorption um 590 herum höchst undeutlich, während die Absorptionslinien um 481.3, 468.9 und 445.2 herum sich sehr stark zeigen. Bei etwas gröfserem Gehalt von Lanthan und derselben Praseodidymmenge würde ohne Zweifel dieses Absorptionsspektrum dasselbe Aussehen wie die Mutterlauge 2 BETTENDORFF's bekommen haben. Auch AUER v. WELSBACH zeichnet die Absorptionsbänder des Praseodidyms so, dafs die Intensität der Bänder höchst bedeutend gegen den roten Teil des Spektrums abnimmt. — Was die Spektra BETTENDORFF's anbetrifft, kann man übrigens die Eigentümlichkeit bemerken, dafs die Menge der Komponente des Praseodidyms, welcher die Absorption in Blau zugeteilt wird, dieselbe zu sein scheint, wie wenn man nach den Spektraltafeln in Mutterlauge 2 und 18 urteilt. Wenn BETTENDORFF in 18 ausschliefslich diese

Komponente gehabt hätte, sollte ja wohl die Absorption in Blau dort gröfser als in 2 sein. Diese Thatsache deutet ganz bestimmt auf einen Lanthangehalt in 18, welcher der Menge des Neodidyms in Mutterlauge 2 entspricht. Aufserdem ist es wohl wahrscheinlich, dafs, wenn eine solche Lösung, die es in Mutterlauge 18 giebt, nur den einen Praseodidymkomponenten enthielte, sie nicht die Farbe des Praseodidyms behalten könnte, sondern eine andere Nüance zeigen müfste; davon ist doch nichts gesprochen. Endlich, ein Einwurf gegen die Einteilung BETTENDORFF's vom chemischen Gesichtspunkte: Diejenigen, welche ein Gemisch von Lanthan- und Didymammoniumnitrate fraktioniert haben, haben sämtlich, mit Ausnahme von BETTENDORFF, konstatiert, dafs der Unterschied in Löslichkeit zwischen Lanthan- und Praseodidymnitraten gröfser ist als der Unterschied in der Löslichkeit der entsprechenden Salze der hypothetischen Praseodidymkomponenten, oder mit anderen Worten: zuerst wird das Praseodidym frei von dem Lanthan und darauf könnte man durch fortgesetztes Fraktionieren zu einer Teilung von Praseodidym selbst kommen.

Diese Auffassung von der Teilung des Praseodidyms von BETTENDORFF wird durch die Untersuchungen von FORSLING bestätigt. FORSLING[1] sagt: „Die Bänder 7 und 8, λ 596.5 und 591.7, vereinen sich bei höherer Konzentration mit den 6 folgenden zu einem Bande etc. Beide sind äufserst schwach und gehen durch Verdünnung bald weg.“ Und: „Die Bänder 481.3, 468.7 und 445.8—442.0 gehören zu dem Praseodidym und sind von höherer Intensität.“ Weiter:[2] „Das Band in Gelb sollte auch gröfsere Ausdehnung gegen Rot bei ersterer als bei letzterer Fraktion haben, da, nach BETTENDORFF, das Praseodidym in Gelb und in Orange kein Band besitzt. Die letzte Fraktion zeigt aber viel gröfsere Absorption darin, als die erste. Die Bänder λ 596.6 und 591.7 haben also in Stärke zugenommen, gleichzeitig mit den Praseodidymbändern.“

Das Material dieser Untersuchungen von FORSLING über Didym ist eine Serie, durch CLEVE[3] dargestellter Oxalonitratfraktionen, in welchen in der Fraktion I und den zwei folgenden das Samarium sich konzentriert hat. Die Praseodidymbänder in Blau sind am stärksten

---

[1] Angef. Arb. Nr. 4 S. 21.

[2] Angef. Arb. S. 23.

[3] P. T. CLEVE: „Über das Atomgewicht des Didyms“ (Übersicht der *Verhandlungen der kgl. Akademie der Wissenschaften 1883*).

in der letzten Fraktion. Untersucht man die Tafel FORSLING's über die Absorptionsspektra in den verschiedenen Konzentrationen, so scheint unzweideutig, dafs bei Verdünnung die Absorption in Gelb früher als die Absorptionslinien in Blau ausgelöscht werden. Dies wird auch dadurch bestätigt, dafs verdünnte Praseodidymlösungen von mir dargestellt worden sind, die dasselbe Absorptionsspektrum wie die Mutterlauge 18 BETTENDORFF's geben.

Nach dieser Übersicht dessen, was vorher auf diesem Gebiete gemacht worden ist, will ich jetzt die Resultate, zu welchen ich bei meinen Untersuchungen über Praseodidym gekommen bin, beschreiben.

Dem Herrn Professor P. T. CLEVE, der diese Untersuchungen veranlafst und mir bei meiner Arbeit gütigst sehr wertvolle Ratschläge und Auskünfte gegeben hat, drücke ich hier meinen herzlichsten und ehrerbietigsten Dank aus.

Material.

Das Praseodidymmaterial, welches ich für meine Untersuchungen verwandte, ist aus dem Minerale Monazit erhalten worden; demselben ist eine geringe Quantität von lanthanhaltigem Praseodidym, dargestellt von Herrn Professor CLEVE, einverleibt worden. Das Monazit, das gütigst von Herrn Professor CLEVE zu meiner Verfügung gestellt worden ist, wurde auf folgende Weise behandelt:

100 kg von dem feingemahlten Minerale wurde in Quantitäten von 1 kg mit etwas mehr als der doppelt berechneten Menge konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Umrühren wurde zu der Temperatur erhitzt, bei welcher die Schwefelsäure zu rauchen beginnt, worauf die Masse zu einem dicken Brei erstarrte. Dieser wurde nach Abkühlung in Wasser gelöst, und die Lösung abklären gelassen, worauf sie von dem nicht zerteilten Minerale u. a. dekantiert und mit Oxalsäure gefällt wurde. Da die Lösung sauer war, war der entstandene Niederschlag zuerst käsig, darauf krystallinisch, so gut als ausschliefslich aus Oxalaten seltener Erden bestehend. Dieser Niederschlag wurde durch Dekantieren so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte, bei etwa 100° getrocknet und in konz. Salpetersäure gelöst. Die so erhaltene Nitratlösung, die von Didym stark rot gefärbt war, wurde bis zu starker Konzentration abgedampft und mehrmals abgetrieben. Nachdem auf diese Weise der gröfsere Teil von Cererde,

und so gut wie alle Thorerde abgeschieden worden war, wurde konstatiert, dafs die Lösung 27 kg Oxyd enthielt, hauptsächlich Lanthan und Didym und auch Erden des Yttriums, betragend 36 % des Minerals, wenn von dem Ausgangsmaterial 75 kg zersetzt wurden. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge Ammoniumnitrat gesetzt, worauf man bis zur Krystallisation abdampfte und hauptsächlich nach der Methode WELSBBACH's für die Darstellung von Praseodidym arbeitete.

Aus dem Ausgangsmateriale bekam man das Lanthanammoniumnitrat, das sehr gut krystallisiert und bedeutend schwerer löslich als das entsprechende Didymsalz ist, frei von diesem, nachdem man etwa acht Mal umkrystallisiert hatte. Dagegen war das Lanthansalz, besonders nachdem man das Fraktionieren eine Zeit fortgesetzt hatte, stark mit Cererde vermengt. Die Umkrystallisationen, welche in neutraler Lösung ausgeführt worden waren, wurden in einer Anzahl von etwa 2000 ausgeführt, wobei das Praseodidym sich mehr und mehr in den Fraktionen zwischen Lanthan und Didym häufte. Dem Neodidym zu wurde das Fraktionieren so lange fortgesetzt, bis die Lösungen auch nach dem Abdampfen zu starker Syrupkonsistenz keine Geneigtheit zu krystallisieren zeigten. In diesen Mutterlaugen blieben auch ein grofser Teil von Neodidym-, Samarium- und Yttriumerden zurück.

Nachdem der gröfsere Teil von Lanthan getrennt worden war, begannen die oberen Schichten der Lösungen schwierig Krystallisationen zu zeigen. Jetzt wurden die an Praseodidym reichsten Fraktionen mit Natriumnitrat in Doppelsalze übergeführt. Die Fraktionen enthielten bei dieser Gelegenheit:

Fraktion	I	30 g	Oxyd.
„	II	61 g	„
„	III	32 g	„
„	IV	56 g	„
„	V	23 g	„

Die Farbe der Lösungen war in allen diesen Fraktionen stark grün; in IV und V konnte man die Neodidymbänder im Grün gut beobachten. Da diese Fraktionsmethode nicht mit gröfserem Erfolg betrieben werden zu können schien als die vorige, wurde dieselbe unterbrochen, nachdem das Material in acht Fraktionen von folgender Gröfse getrennt worden war:

Fraktionen I, II und III jede	10—15 g	Oxyd.
Fraktion IV	20 g	„
„ V	30 g	„
„ VI	42 g	„
„ VII	39 g	„
„ VIII	28 g	„

Von diesen wurden IV und V, die von Neodidym vollständig frei waren und beinahe Lanthanfrei angenommen werden konnten, zusammengegeben. Dazu wurde eine Quantität neodidymfreies Praseodidym gegeben, welches aus der etwas neodidymhaltigen Fraktion VI dadurch erhalten worden war, dafs diese, in das Doppelsalz mit Ammoniumnitrat übergeführt, mit reinem Ceroammoniumnitrate beschickt und wie oben fraktioniert wurde. Hierbei wirkte das Cerosalz, das sehr ähnlich dem entsprechenden Lanthansalz ist, auf dieselbe Weise wie das letztere, d. h. die Lösungen krystallisierten ganz leicht, Praseodidym begleitete das schwerlöslichere Cerosalz, und das Neodidym blieb in den Mutterlaugen. Das aus Fraktion VI auf diese Weise erhaltene Material gab zusammen mit den Fraktionen IV und V nicht volle 60 g Oxyd. Es wurde angenommen, dafs dieses Oxyd (frei von Lanthan) nach der Methode, die Brauner verwandte, getrennt werden konnte. Diese Methode besteht darin, dafs die Oxyde mit einer Lösung von Ammoniumnitrat gekocht werden, wobei die Sesquioxyde das Ammonium austreiben und gelöst werden, aber das Superoxyd ungelöst bleibt. Die Methode wurde von mir verwandt, nicht nur um das Praseodidym von Lanthan zu befreien, sondern auch in dem Falle, dafs das Praseodidym ein Gemisch von zwei Komponenten wäre, und die eine ein Oxyd von der Formel R_2O_3 und die andere ein Superoxyd giebt, dieselben zu trennen. Nach einer auf diese Weise ausgeführten Fraktionirung, mehrere hundert Mal wiederholt, zeigte es sich, dafs das Ausgangsmaterial eine nicht unbedeutende Menge Lanthan enthalten hatte, indem das Oxyd, welches in diesem Materiale schwarz war, in den Endfraktionen nach dem Lanthan zu eine hellbraune Farbe zeigte. Das in 14 Fraktionen getrennte Material wurde von Herrn Dr. Forsling spektroskopisch untersucht. Der letztere konstatierte auch, teils, dafs die Fraktionen 13 und 14 noch nicht vollständig von Lanthan frei waren, teils, dafs die Intensität in allen Linien wegen des Lanthangehaltes in den Fraktionen in der entgegengesetzten Richtung abgenommen hatte, doch ohne dafs in der relativen

Intensität der Absorptionsbänder eine Veränderung beobachtet werden könnte, die eine Teilung von Praseodidym andeutete.

Da man keinen Unterschied zwischen den Fraktionen 13 und 14 spektroskopisch konstatieren konnte, wurden dieselben zusammengegeben und auf die Weise weiter fraktioniert, dafs das Oxalat mehrmals aus Salpetersäure umkrystallisiert wurde. Mit dem Materiale ist vorliegende Untersuchung ausgeführt worden. Die Atomgewichtsbestimmung dieses Oxydes gab im Durchschnitt 140.4, eine Zahl, die nicht wesentlich von dem Atomgewichte der vorigen Materialien, teils von den Fraktionen 13 und 14 und teils von den Fraktionen V und VI, abweicht. Eine spektroskopische Untersuchung mit diesem reinsten Oxyde, die mit Sicherheit konstatieren kann, ob das Oxyd ganz lanthanfrei ist oder nicht, ist nicht ausgeführt worden. In betreff der vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen kann man jedoch bestimmt voraussagen, dafs, wenn auch das Oxyd eine Lanthanmenge enthalten würde, die man mit dem Spektroskop wahrnehmen könnte, diese keinen Einflufs auf die Gröfse des Atomgewichtes ausüben würde. Für die Reinheit des Materiales spricht die vollständige Analyse des Superoxyds, die einen Sauerstoffgehalt zeigt, der der Formel PrO_2 entspricht. Im Zusammenhang mit einer umständlicheren Bestimmung des Atomgewichtes will ich später eine vollständige spektroskopische Untersuchung des Oxyds mitteilen.

Versuch, das Praseodidym durch Fraktionieren zu zerlegen.

Wie sich aus den früheren Untersuchungen des Praseodidyms ergiebt, ist die Einheitlichkeit dieses Stoffes sehr stark in Zweifel gezogen worden. Es war darum sehr wichtig, zu konstatieren zu suchen, ob die Absorptionsbänder durch Fraktionieren verändert werden könnten, was auf eine Trennung hindeutete. In diesem Sinne wurde die oben erwähnte Fraktionierung, bestehend in Kochen des Superoxyds mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, vorgenommen, wobei ich von der Voraussetzung ausging, dafs die vorher ausgeführten Bestimmungen der Zusammensetzung des Superoxyds richtig wären. Wenn diese Voraussetzung wirklich richtig wäre, müfsten die Sesquioxyde bei dem Fraktionieren das Lanthan begleitet haben, und die superoxydgebende Substanz, eventuell mehrere derselben in den Fraktionen entgegengesetzter Richtung bleiben. Bei der Prüfung

der Absorptionsspektra der verschiedenen Fraktionen zeigte es sich jedoch, dafs das Fraktionieren keine Variation in der relativen Intensität der Bänder verursacht hatte. — Das Resultat dieses Fraktionierens, wozu auch gehört, dafs die Formel des Superoxyds, was später bewiesen werden wird, PrO_2 ist, zeigt bestimmt, dafs das Praseodidym ein Grundstoff ist. Dies wird auch bestätigt durch die von FORSLING konstatierte Zusammengehörigkeit zwischen den Praseodidymbändern in Blau und Gelb.

In dem chemischen Verhalten scheint das Praseodidym am nächsten sich an das Lanthan und an das dreiatomige Cerium anzuschliefsen. Davon zeugen die Übereinstimmung der Salze in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Wassergehalt, weiter die Abwesenheit von Doppelsalzen zwischen dem Karbonate und dem Oxalate des Praseodidyms in ihren entsprechenden Alkalisalzen.

Professor CLEVE hat auf die wirklich treffende Ähnlichkeit zwischen einerseits Nickel, Kobalt, andererseits Praseodidym, Cerium, wovon aufser der Ähnlichkeit in der Farbe die Analogie zwischen den Oxydationsgraden und die ähnlichen Atomgewichte zeugen, aufmerksam gemacht.

Das Atomgewicht des Praseodidyms.

WELSBACH teilt in seiner Arbeit über Praseodidym mit, dafs das Atomgewicht dieses Stoffes, unter Annahme der Formel R_2O_3 für das Oxyd, von ihm als 143.6 bestimmt worden ist. Diesen Wert des Atomgewichtes habe ich nicht gefunden, trotzdem die Atomgewichtsbestimmungen bei verschiedenen Fraktionen, sowohl bei den reinsten als auch bei denjenigen, welche noch lanthanhaltig waren, vorgenommen wurden. Die ersten Untersuchungen wurden mit den Fraktionen V und VI, von der Serie, die auf Seite 317 erwähnt wurde, ausgeführt, nach der Methode, die von CLEVE[1] für die Bestimmung des Atomgewichts des Lanthans und Didyms verwendet wurde, und welche in der Überführung des Oxyds in wasserfreies Sulfat besteht. Ich verfuhr daher auf folgende Weise:

---

[1] P. T. CLEVE: a) „Über das Atomgewicht des Lanthans", b) „Über das Atomgewicht des Didyms (Übersicht der *Verhandlungen der königl. Akademie der Wissenschaften 1883*).

Das Oxyd wurde durch wiederholte Umkrystallisationen des Oxalats aus Salpetersäure gereinigt. Das Oxalat wurde in der Luft geglüht und das dabei gebildete Superoxyd durch Wasserstoff in einem Platintiegel zu Oxyd reduziert. Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst, worauf Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade ausgetrieben, und der Überschufs von Schwefelsäure in einem Thurm von Eisenblech abgedampft. Das wasserfreie Sulfat wurde darin zu konstantem Gewichte erhitzt bei so hoher Temperatur, dafs eine Metallplatte, 1 cm von dem Boden des Tiegels entfernt, in deutlicher Rotglut gehalten wurde. Die Methode, das Superoxyd im Platintiegel zu reduzieren, liefs doch etwas zu wünschen übrig, denn man konnte nicht vollständig konstantes Gewicht des Oxyds auf diese Weise erhalten, ohne Zweifel wegen partieller Oxydation des Oxyds bei der Abkühlung. Die Bestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt, nur um einen aproximativen Wert des Atomgewichtes des etwas von Lanthan verunreinigten Praseodidyms zu erhalten.

Atomgewichtsbestimmung I.

	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
Fraktion V	1.6738	2.8926	140.79
	1.4327	2.4788	140.35
Fraktion VI	1.1105	1.9221	140.20
	1.0072	1.7431	140.23

Der Unterschied zwischen diesem Atomgewicht und dem von Welsbach gefundenen kann vielleicht durch den Lanthangehalt, womit das Praseodidym verunreinigt war, erklärt werden; in diesem Falle würde die Menge dieser Verunreinigung 60 $^0/_0$ erreichen, was kaum wahrscheinlich ist.

Mit den vorher erwähnten zusammengegebenen Fraktionen 13 und 14 ist eine Serie Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt worden, die beinahe zu demselben Resultate als die vorigen führten. Bei diesen Bestimmungen wurde auf die Weise verfahren, dafs vom reinen Oxalat ein Teil in Sulfat übergeführt wurde, und gleichzeitig in einem anderen Teile die Oxalsäure durch Titrierung mit Chamäleon bestimmt wurde.

Atomgewichtsbestimmung II.

Versuch A.

Gewicht des Oxalats	Gebildetes Sulfat	Bestimmung von C_2O_3 Gew. des Oxalats	Gefund. C_2O_3	% C_2O_3	%-Gehalt des Sulfats an Pr_2O_3	Atomgewicht O = 16, S = 32, C = 12
1.4008	1.1442	0.4149	0.1289	31.07	57.73	139.83
		0.4111	0.1277	31.06		
1.4122	1.1529	0.4130	0.1285	31.11	57.71	139.72
			Mittel:	31.08		

Versuch B.

Gewicht des Oxalats	Gebildetes Sulfat	Gew. des Oxalats	Gefund. C_2O_3	% C_2O_3	%-Gehalt des Sulfats an Pr_2O_3	Atomgewicht
1.4027	1.0917	0.4997	0.1479	29.60	57.77	140.15
		0.4995	0.1478	29.58		
		0.5041	0.1494	29.64		
			Mittel:	29.61		

Die Übereinstimmung zwischen den Werten ist nicht die beste; diese Bestimmung dient blofs zur Kontrolle der übrigen. Bei der Atomgewichtsbestimmung meines reinsten Materials kehrte ich zu der ersten Methode zurück, die, ein wenig modifiziert, gute Resultate gab. Bei dieser letzten Bestimmung verfuhr ich auf folgende Weise: Das Oxalat wurde bei gelinder Rotglut erhitzt, das entstehende Superoxyd in einem Platinschiffe im Wasserstoffstrom reduziert. Diese Reduktion fordert eine ziemlich hohe Temperatur, bedeutend höher als die, welche ein gewöhnlicher Verbrennungsofen liefert. Deswegen wurde eine Methode verwendet, die von Penfield[1] für Wasserbestimmungen in Mineralien benutzt wurde. Das Schiff befindet sich in einer schwer schmelzbaren Röhre, die in- und auswendig mit Platinblech bekleidet und in Kohlen eingelegt ist. Hierauf wurde die Glasröhre unter Anwendung des Gebläses bis zur Weifsglut erhitzt und Wasserstoffgas durchgeleitet. Das Wasserstoffgas, aus Zink und HCl erhalten, wurde mit $CaSO_4$, NaOH und $AgNO_3$ gut gereinigt und gut getrocknet, zuerst mit konz. H_2SO_4 und darauf durch ein U-förmiges Rohr und einen $CaCl_2$-Turm geleitet. Wegen der Bestimmung der Zusammensetzung des Superoxyds wurde das bei der Reduktion gebildete Wasser durch ein Chlorcaliumrohr auf-

[1] S. L. Penfield: „Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes" (*Z. anorg. Chem.* 7, 22).

gefangen, und die Kohlensäure, die von dem Superoxyde zurückgehalten wurde, in einem Kaliumapparate aufgenommen.

Bei dem Überführen des Oxyds in Sulfat wurde auf dieselbe Weise wie bei der Atomgewichtsbestimmung I verfahren. Alle Wägungen fanden erst statt, nachdem der Tiegel 10 Min. in einem Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid gestanden hatte. Die Empfindlichkeit der angewandten Wage war 0.2 mg. Bei der Ausführung der Bestimmung und bei der Darstellung des Oxyds wurden nur vollständig reine Reagenzien verwendet.

Atomgewichtsbestimmung III.

Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	%-Gehalt des Sulfats an Oxyd	Atomgewicht O = 16, S = 32
0.6872	1.1890	57.79	140.30
0.7834	1.3550	57.81	140.46
0.6510	1.1260	57.81	140.45
0.7640	1.3216	57.81	140.42
0.5183	0.8967	57.80	140.32
		Mittel:	140.40

Die Mittelzahl dieser fünf Bestimmungen, 140.40, ist in vorliegender Untersuchung als das Atomgewicht des Praseodidyms verwendet worden. Eine ausführlichere Untersuchung des Atomgewichtes wird später erscheinen.

Die Oxyde des Praseodidyms.

Das Praseodidym giebt zwei Oxyde, das eine grün, Pr_2O_3, und das andere schwarz, PrO_2. Von diesen ist nur das erste salzbildend.

Das Praseodidymsuperoxyd PrO_2.

Diese Verbindung wird als schwarzes Pulver beim Glühen in der Luft oder in Sauerstoffgas von fein zerteilten Praseodidymsalzen erhalten. Dargestellt aus dem Oxalate wird die Verbindung als ein schön glänzendes, schwarzes Pulver erhalten. Bei starkem Erhitzen giebt das Superoxyd Sauerstoff ab und geht in das grüne Oxyd über; giebt mit HCl Chlor, mit anderen Säuren Sauerstoff. Schon bei beginnender Rotglut geht der Sauerstoff weg. Um eine vollständige Reduktion im Wasserstoffstrom zu erreichen, ist Weifsglüh-

hitze erforderlich. Diese Verbindung ist schon vorher von WELSBACH[1] und SCHOTTLÄNDER[2] beschrieben worden. WELSBACH, der den Sauerstoff nach der jodometrischen Methode BUNSEN's bestimmt hat, findet den Sauerstoffgehalt des Superoxyds der Formel R_4O_7 entsprechend. Auf den Sauerstoffgehalt des Sesquioxyds bezogen, giebt diese Formel einen Mehrgehalt von blofs 2.33 Teilen Sauerstoff an, auf 100 Teile Superoxyd berechnet. SCHOTTLÄNDER, dessen Superoxyd bei ziemlich hoher Temperatur dargestellt scheint, findet einen wesentlich höheren Sauerstoffgehalt, 3.06, was unter Annahme des Atomgewichtes WELSBACH's der Formel R_6O_{11} entspricht. — In vorliegender Untersuchung ist ein bedeutend höherer Sauerstoffgehalt gefunden worden. Für die Bestimmungen des Superoxydsauerstoffes sind mehrere Methoden verwendet worden. Zuerst wurde nach der von CLEVE bei den Untersuchungen der höheren Oxyde der seltenen Erdarten verwendeten Methode gearbeitet. Das Oxyd wurde in einer schwefelsauren Lösung von Ferroammoniumsulfat gelöst, worauf unoxydiertes Salz mit Chamäleon titriert wurde.

Analyse von Superoxyden, durch Erhitzen des Oxalats an der Luft bis zur beginnenden Rotglut gewonnen:

I.

Gewicht des Superoxyds	Verwandte Menge $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$	Oxydiertes $FeSO_4$	Sauerstoff in Gramm	% O
0.4913	1.4915	0.3000	0.0158	3.21
0.5717	1.5139	0.4416	0.0216	3.77
0.5244	1.5402	0.3515	0.0185	3.54

Analyse von Superoxyden, durch Glühen des Nitrats in der Luft, so lange braune Dämpfe abgegeben wurden, gewonnen:

0.4602	1.7173	0.2215	0.0116	2.52

Der grofse Unterschied zwischen dem Sauerstoffgehalt des Superoxyds, aus Oxalat dargestellt und dem aus Nitrat gewonnenen, wird dadurch leicht erklärt, dafs das Nitrat bei viel höherer Temperatur als das Oxalat zerlegt wird. — Wird dagegen das Praseodidymoxalat in der Luft bis zu konstantem Gewicht unter denselben

[1] Angef. Arb. S. 489.
[2] Angef. Arb. S. 572.

Verhältnissen wie bei Analyse I erhitzt und wird darauf das Superoxyd im Wasserstoffstrom reduziert, so erhält man folgende Werte des Sauerstoffgehaltes unter Annahme, dafs der Gewichtsverlust bei der Reduktion dem Sauerstoff zugeschrieben wird.

II.

Gewicht des Superoxyds	Oxyd	Sauerstoff in Gramm	Sauerstoff auf 100 Teile Superoxyd
1.0201	0.9733	0.0458	4.46
0.9307	0.8915	0.0382	4.10
0.5508	0.5238	0.0270	4.90
0.6990	0.6658	0.0332	4.75
0.7808	0.7440	0.0368	4.71
0.4276	0.4098	0.0178	4.09
0.4979	0.4761	0.0218	4.38
0.6504	0.6207	0.0295	4.53
0.0523	0.0497	0.0026	4.97
		Mittel:	4.54
		Berechnet für PrO_2:	4.64

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs der Unterschied zwischen dem Sauerstoffgehalt in den Analysenserien I und II von der beim Glühen des Oxalats von dem Superoxyde zurückgehaltenen Kohlensäure herrühren könnte. Um zu konstatieren, ob das Ferroammoniumnitrat von dem Superoxyd wirklich vollständig oxydiert worden war, wurde auf folgende Weise verfahren:

Superoxyd wurde durch Glühen von Oxyd in der Luft bis zu konstantem Gewicht dargestellt. Das Oxyd war durch Reduktion im Wasserstoffstrom gewonnen. Dieses Superoxyd wurde in $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$ gelöst, mit H_2SO_4 sauer gemacht und mit Chamäleon titriert.

Analyse.

0.4761 g Oxyd wurde bis zu schwacher Rotglut in der Luft erhitzt. Nach 1 Stunde war das Gewicht konstant und 0.4943 g Superoxyd wurde dabei erhalten. Zunahme an Gewicht 0.0182 g, entsprechend 3.65 % O. Von diesem Superoxyde wurden 0.4649 g mit 1.9100 g $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ behandelt. Davon wurden 0.2474 g $FeSO_4$, entsprechend 0.0130 g O, in % = 2.79, oxydiert.

Daraus ergiebt sich unzweideutig, dafs ein Teil des Sauerstoffes von dem Superoxyde weggeht, ohne die entsprechende Menge $FeSO_4$ zu oxydieren.

Das Superoxyd oxydiert auch eine HCl-saure Lösung von Zinnchlorür nicht vollständig. Diese Methode, um den Superoxydsauerstoff zu bestimmen, ist von v. PECHMANN und VANINO[1] bei einigen organischen Superoxyden verwendet. Dabei wurde so verfahren, daſs die Verbindung mit einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erhitzt wurde, mit HCl sauer gemacht, und darauf nichtoxydiertes Salz mit Jodlösung titriert wurde.

Analyse.

1. Von 0.5373 g Superoxyd wurden 0.1113 g $SnCl_2$, entsprechend 0.0094 g O, in $^0/_0$ = 1.77 oxydiert.

2. Von 0.4241 g Superoxyd wurden 0.0580 g $SnCl_2$, entsprechend 0.0049 g O, in $^0/_0$ = 1.15 oxydiert.

Die Zinnchlorürlösung ist also noch unvollständiger als die Lösung des Ferroammoniumsulfats oxydiert worden.

Daſs das Praseodidymsuperoxyd, auf die Weise erhalten, die bei den Analysenserien I und II angegeben ist, doch die der Formel PrO_2 entsprechende Menge Sauerstoff enthält, zeigen folgende Analysen, wobei das Superoxyd in Röhren im Wasserstoffstrom auf die Weise, die bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Praseodidyms angegeben ist, reduziert wurde. Das bei der Reduktion gebildete Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgenommen, und die von dem Superoxyde zurückgehaltene Kohlensäure in einem gewöhnlichen Kaliapparate absorbiert.

III.

Nr.	Gewicht des Superoxyds	Gefund. Oxyd	Gewichtsverlust	Menge CO_2	Menge H_2O	CO_2+H_2O	Sauerstoff in Gramm	O in 100 Teil. Pr_2O_3
1	1.5419	1.4720	0.0699	—	0.0690	—	0.0626	4.26, ber. 4.86
2	1.1776	1.1161	0.0615	0.0058	0.0600	0.0591	0.0533	4.77
3	2.2243	2.1001	0.1242	0.0280	—	—	0.0962	4.58

Ist das Superoxyd einmal zu Pr_2O_3 reduziert worden, so wird dasselbe nicht wieder vollständig zu PrO_2 oxydiert. Eine spezifische Gewichtsbestimmung ist mit dem Superoxyd wegen der nicht konstanten Zusammensetzung nicht vorgenommen worden.

[1] H. v. PECHMANN und L. VANINO: „Darstellung von Acylsuperoxyden" (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1894] [2] 27, 1510).

Das Praseodidymoxyd Pr_2O_3.

Diese Verbindung besitzt eine grüne, etwas gelbstichige Farbe. Sie nimmt gern Kohlensäure aus der Luft auf. Das Praseodidymoxyd erhält man bei Reduktion des Superoxyds. Dasselbe geht bei Erhitzen in der Luft oder beim Schmelzen mit Kaliumchlorat in Superoxyd über. Ist in den Eigenschaften dem Lanthanoxyd ähnlich.

Spezifische Gewichtsbestimmung.

I.	1.0895 g Substanz	gaben	bei	15.4°	spez. Gew.	6.901
II.	1.0759 g	„	„	14.6°	„ „	6.862
					Mittel:	6.881

Molekularvolumen = 47.78.

(Schlufs folgt.)

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1898.

Studien zur Konstitution von Bleisalzen in wässerigen Lösungen.

Von

H. Fr. Fernau.

Einleitung.

Durch die Arbeit von Svante Arrhenius „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“ sind der Chemie vollkommen neue Gesichtspunkte über den Zustand der gelösten Stoffe eröffnet. Wir sind durch jene Arbeit gezwungen, zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten, Leitern und Nichtleitern der Elektrizität scharf zu unterscheiden. Während die Moleküle der letzteren — abgesehen von einer etwaigen Aneinanderkettung mehrerer Moleküle — Polymerisation — im allgemeinen im festen Zustand dieselbe Form wie in der Lösung besitzen, auch mit der Verdünnung ihre Form nicht ändern, so zeigen die Moleküle der Elektrolyte das Bestreben, in ihre Teilmoleküle, Ionen genannt, zu zerfallen, d. h. sich zu dissoziieren. Durch rechnerisches Verfolgen dieses Vorganges ist die Chemie in vielen Fällen zu vollkommen klaren Vorstellungen über den molekularen Zustand gelöster Stoffe gekommen, und manche scheinbare Gesetzwidrigkeit hat dadurch ihre Erklärung gefunden; ich erinnere nur an die Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten u. s. w.

So sind wir über den molekularen Zustand von starken einbasischen Mineralsäuren und ihren Alkalisalzen in verdünnten Lösungen im allgemeinen unterrichtet. Indessen scheint es, daſs auch hier Nebenreaktionen auftreten, durch die das theoretisch einfache Bild gestört wird. Die Natur der Nebenreaktionen läſst sich besser in den Fällen erkennen, in denen sie eine wichtigere Rolle spielen. Dies ist bei den Salzen der Schwermetalle der Fall. Auch diese sind bestrebt, in Ionen zu zerfallen; aber neben dieser Reaktion treten auch noch andere Erscheinungen in den Vordergrund. Einmal ist es die Hydrolyse, die die Vorgänge unübersichtlicher macht.

Ferner zeigen jene Salze auch noch die Neigung, Doppelmoleküle oder komplexe Salze zu bilden. Schliefslich kann auch noch eine Änderung der chemischen Valenz damit Hand in Hand gehen. Da nun alle diese Erscheinungen neben einander auftreten können, sich dabei teilweise beeinflussen werden, jedenfalls aber ihre spezifischen Erkennungszeichen verwischen werden, so sind wir bei manchen Salzlösungen nicht im stande, uns ohne weiteres einen klaren Einblick in ihren molekularen Zustand zu ermöglichen. So ist es denn erklärlich, dafs wir trotz des grofsen Interesses, das die Bleisalze infolge ihrer Verwendung im Bleisammler beanspruchen, noch nichts Sicheres über die Konstitution derselben in Lösung wissen. Es mufs hier zugegeben werden, dafs beim Blei die Verhältnisse ganz besonders schwierig und verwickelt zu sein scheinen, zumal mancherlei Erscheinungen darauf hinweisen, dafs alle oben genannten Reaktionen, die geeignet sind die Verhältnisse zu verdunkeln, beim Blei eintreten. Es hat denn auch eine ganze Reihe von Theorien für den Bleisammler gegeben. Noch heute ist die Frage trotz vieler Untersuchungen, die von Elbs, Schönherr, Schoop, Streintz, Foerster u. a. angestellt wurden, nicht entschieden. Es stehen sich vielmehr noch zwei Theorien gegenüber, die ihre Vertreter in Le Blanc und Liebenow finden.[1]

Die Theorie von Le Blanc[2] ist kurz in folgendem angegeben:

Neben den 2 wertigen Bleiionen, die infolge der schweren Löslichkeit nur in geringer Konzentration zugegen sein können, müssen auch 4 wertige Bleiionen vorhanden sein, die sich aus dem PbO_2 gemäss der Gleichung

$$PbO_2 + 2HOH = \overset{++++}{Pb} + 4\overset{-}{OH}$$

bilden. Diese 4 wertigen Pb-Ionen geben nun an der positiven Elektrode die Hälfte ihrer Ladung ab. Die so entstandenen 2 wertigen Bleiionen können aber aus schon oben genannten Gründen nicht in Lösung bleiben, sondern fallen als $PbSO_4$ aus. An der negativen Elektrode wird ebenfalls $PbSO_4$ gebildet, und die restie-

[1] Neben diesen mufs noch die Theorie von Elbs erwähnt werden, vergl. *Zeitschr. Elektrochemie* **3**, 70; jedoch scheint mir diese wenig wahrscheinlich, da nach ihr der Vorgang im Akkumulator irreversibel wäre, und nach allem, was wir wissen, arbeitet gerade der Bleisammler vollkommen reversibel, wie schon verschiedentlich u. a. auch von Nernst betont wurde.

[2] Vergl. Le Blanc, *Lehrbuch der Elektrochemie*, S. 222.

renden H-Ionen treten mit den OH-Ionen zu HOH zusammen, denn die Konzentrationen der letzteren sind ja auch begrenzt durch die Gleichung

$$[H]\cdot[OH] = 0.75^2\cdot 10^{-14}.$$

In der Abgabe der halben Ladung der 4wertigen Bleiionen sieht LE BLANC den stromliefernden Prozefs, und wir können den Vorgang wie folgt skizzieren:

$$\overset{++++}{Pb} = \overset{++}{Pb} + 2\varepsilon.$$

$$\overset{++}{Pb} + 4\overset{-}{OH} + 4\overset{+}{H} + 2\overset{--}{SO_4} + \overset{++}{Pb} = 2PbSO_4 + 2HOH.$$

LIEBENOW kommt dagegen zu folgendem Ergebnis.[1] Wenn eine gewisse Verbindung sich in wässeriger Lösung auf mehrfache Weise in Ionen spalten kann, so geschieht dies auch thatsächlich, und wenn auch die Mengenverhältnisse der einzelnen Ionenarten sehr verschieden sein können, so müssen doch alle Arten vertreten sein. Der Umstand nun, dafs Blei sowohl als Säure, wie auch als Base auftreten kann, und das Vorhandensein gewisser Salze wie $Pb(OK)_2$, $Pb{<}^{O}_{O}{>}Ca$ und $Pb{<}^{O}_{O}{>}Pb$ beweisen, dafs neben $\overset{++}{Pb}$-Ionen auch $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen vorhanden sein müssen. Wir müssen also im Akkumulator folgende Ionen erwarten: $\overset{++}{Pb}$, $\overset{--}{PbO_2}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{OH}$, $\overset{--}{SO_4}$ und $\overset{-}{HSO_4}$. Von diesen Ionen werden unabhängig von ihrer Konzentration nur die zur Abscheidung kommen, die zu diesem Prozefs der geringsten Arbeit bedürfen. In Betracht kommen $\overset{+}{H}$ und $\overset{++}{Pb}$ einerseits, andrerseits $\overset{--}{PbO_2}$, $\overset{-}{OH}$, $\overset{--}{SO_4}$ und $\overset{-}{HSO_4}$, und zwar verlangen von diesen $\overset{++}{Pb}$ und $\overset{--}{PbO_2}$ den geringsten Arbeitsaufwand. Die Vorgänge im Bleiakkumulator stellen sich hiernach wie folgt. Bei der geringen Löslichkeit der Pb-Salze und dem geringen Dissoziationsgrad des Wassers tragen die Ionen des Bleisalzes und des Wassers fast nichts zur Leitfähigkeit bei, dieselbe wird vielmehr in überwiegendem Mafse durch die Ionen der Schwefelsäure bedingt. Dagegen fallen, sobald ein Ladungsstrom von nicht zu erheblicher Intensität den Akkumulator durchfliefst, zunächst nur $\overset{++}{Pb}$ und $\overset{--}{PbO_2}$ aus. Wegen ihrer geringen Menge würden dieselben bald verbraucht

[1] *Zeitschr. Elektrochemie* 2, 420.

sein, wenn nicht aus dem in den Elektroden angehäuften Bleisulfat nach der Fällung sofort neue Moleküle in Lösung gingen. Erst wenn alles $PbSO_4$ gelöst, ionisiert und als PbO_2 bezw. als Pb gefällt ist, scheiden sich andere Ionen ab. Wir erhalten also nach Liebenow folgendes Schema:

$$\overset{--}{\mathrm{Pb}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{O}}{\mathrm{O}}} + 4\overset{+}{\mathrm{H}} + 2\overset{--}{\mathrm{SO_4}} + \overset{++}{\mathrm{Pb}} = 2\mathrm{PbSO_4} + 2\mathrm{HOH}.$$

Während also Le Blanc zu seiner Theorie des Bleisammlers 4 wertige Pb-Ionen heranzieht, vermeidet dies Liebenow und erklärt den Vorgang mit PbO_2-Ionen. Beide Theorien haben ihre Anhänger gefunden, und jede einzelne wird durch mancherlei Erscheinungen gestützt. Unmöglich ist keine von beiden; 4 wertige Pb-Ionen ergeben sich aus Salzen wie $PbCl_4$ und die Annahme einer Existenz von PbO_2-Ionen wird uns auch nahe gelegt.

Im XVIII. Band der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ erschien nun eine Arbeit von O. F. Tower, „Studien über Superoxyd-Elektroden“ betitelt. Durch diese Arbeit glaubte O. F. Tower nachgewiesen zu haben, dafs die Superoxyd-Elektroden eine neue Art Elektroden seien, die sich nämlich dadurch auszeichneten, dafs sie sowohl für das betreffende Metall als auch für OH-Ionen reversibel wären, und zwar sollten sie in dem bestimmten Fall — MnO_2 und PbO_2 — viermal so viel OH-Ionen als Pb-Ionen aussenden, mit anderen Worten, die von einer PbO_2-Elektrode ausgesandten Pb-Ionen sollten 4 wertig sein. Diese Arbeit würde mithin einen unzweifelhaften Beweis für die Theorie des Bleisammlers erbracht haben, wie sie Le Blanc aufgestellt hat. Leider war es mir jedoch nicht möglich, trotz vieler eingehender Versuche, die genau nach den Angaben von Tower angestellt wurden, eine Übereinstimmung zwischen Messung und der von Tower aufgestellten Theorie zu erreichen. Auch W. A. Smith,[1] der ebenfalls die Versuche von O. F. Tower wiederholte und sich auch streng an die Angaben von Tower hielt, hat derartiges nicht bestätigt gefunden. Es scheinen demnach die Messungen von Tower durch allerlei Zufälligkeiten beherrscht zu sein, jedenfalls sind sie nicht dazu angethan, ausschlaggebend in der Akkumulatorentheorie zu wirken, und die Frage, ob $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen oder $\overset{++++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen, bleibt bestehen.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 21.

Ich entschlofs mich daher, eine systematische Untersuchung über die Konstitution von Bleisalzen in Lösungen vorzunehmen, in der Hoffnung, vielleicht dadurch der Lösung der Frage näher zu kommen, indem man — von einfachen Verhältnissen ausgehend — auf die verwickelteren daraus schlofs.

Am zweckmäfsigsten wäre es ja sicherlich gewesen, jene Untersuchungen mit $PbSO_4$ durchzuführen; aber hiervon mufste infolge der schweren Löslichkeit jenes Stoffes Abstand genommen werden. Ferner zeigte sich auch $Pb(NO_3)_2$ als ungeeignet, da der NO_3-Rest allerlei Nebenerscheinungen zu begünstigen schien. Es blieb also nur noch $PbCl_2$ von den einfacheren Bleisalzen, welches zugleich noch den Vorzug hat, dafs es leicht rein zu erhalten ist.

Um nun über die Konstitution eines gelösten Stoffes, d. h. über den Grad der Dissoziation, über die Art der Ionen bezw. auch über die Art der komplexen Moleküle Aufklärung zu erhalten, bietet uns die physikalische Chemie folgende Wege:

1. Messen der Gefrierpunkts-Erniedrigung oder Siedepunkts-Erhöhung.
2. Messen der elektrolytischen Leitfähigkeit.
3. Versuche über die Beeinflussung der Löslichkeit durch Zusatz eines anderen Stoffes mit gleichem Ion unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.
4. Messung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten unter Anwendung der Formel von Nernst.
5. Studium spezifischer Reaktionen, die für bestimmte Moleküle oder Ionen charakteristisch sind, z. B. Messung der Inversionsgeschwindigkeit.

Durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung oder ähnlicher Gröfsen — Siedepunktserhöhung, relative Löslichkeitserniedrigung — können wir, wenn uns das Molekulargewicht des fraglichen Stoffes bekannt ist, was ja meistens der Fall sein dürfte, nur über die Zahl der in Lösung befindlichen Moleküle und Ionen Aufschlufs erhalten, denn alle jene Gröfsen sind ja gleich der Anzahl der gelösten Moleküle dividiert durch die Anzahl der Moleküle Lösungsmittel.

Auch mit Hilfe der elektrolytischen Leitfähigkeitsbestimmung erhalten wir nur Kenntnis über den Aktivitätskoëffizienten, d. h. über das Verhältnis der dissoziierten und daher leitend gewordenen Moleküle zu den insgesamt vorhandenen Molekülen. Die letztgenannten Methoden können uns aber auch Auskunft erteilen über

die Art der Moleküle und Ionen, denn — wie aus den bezüglichen Formeln hervorgeht — ist die Löslichkeitsbeeinflussung, die durch Zusatz eines gleichnamigen Iones hervorgebracht wird, wie auch die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten nur von einem bestimmten Ion abhängig, während die Inversionsgeschwindigkeit nur eine Funktion der H-Ionen ist. So kann man denn mit Hilfe der unter 3 bis 5 genannten Methoden die Zahl der einzelnen Ionen feststellen und damit genauere Auskunft über die Konstitution der fraglichen Salze erhalten.

Versuche über Gefrierpunktserniedrigungen

von Bleisalzen — $Pb(NO_3)_2$ — sind von M. Le Blanc und A. A. Noyes ausgeführt;[1] doch sind diese Versuche in anderer Absicht angestellt und daher für unsere Zwecke wenig brauchbar. Es zeigt sich nämlich, dafs die Löslichkeit von einigen Salzen, z. B. auch von $Pb(NO_3)_2$, durch Zusatz von einem Salz mit gemeinschaftlichem Ion, z. B. von KNO_3, erhöht wird, während doch durch das Massenwirkungsgesetz eine Verminderung der Löslichkeit gefordert wird. Bekanntlich wird diese Anomalie durch Bildung von Doppelmolekülen dieser beiden Salze erklärt, und die oben genannten Herren wollten für diese Annahme einen Beleg bringen. Ein Zusatz von $^1/_2$ M. $Pb(NO_3)_2$ bewirkt eine Verschiebung des Gefrierpunktes um -1.500^0; ein Zusatz von $^1/_1$ M. KNO_3 eine solche von -2.570^0. Tritt also keine Reaktion zwischen beiden Salzen in der Lösung ein, so sollte der gleichzeitige Zusatz beider Salzmengen eine Depression von $-(1.500 + 2.570) = -4.070^0$ bewirken, thatsächlich zeigt sich aber nur eine Erniedrigung von -3.105^0. Hierdurch ist eine Bildung von Doppelmolekülen zwischen $Pb(NO_3)_2$ und KNO_3 zweifellos nachgewiesen. Etwas Ähnliches zeigt sich, wenn man einer Lösung von $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$ zusetzt, auch dort bilden sich also Doppelmoleküle.

Weitere Versuche sind meines Wissens noch nicht gemacht; es ist jedoch nicht ohne Interesse und Bedeutung für unsere Frage verdünntere Bleisalzlösungen in dieser Hinsicht, d. h. in Bezug auf ihre Gefrierpunktserniedrigung zu prüfen. Ich habe daher einige Messungen angestellt, deren Ergebnisse ich im folgenden mitteile.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 6.

Ich benutzte den bekannten BECKMANN'schen Apparat. Das Thermometer war in 0.01 Grade geteilt, so dafs man mit Hilfe einer Thermometerlupe 0.001 Grad sicher abschätzen konnte. Von den vorgekühlten Lösungen wurden immer 50 ccm verwandt, die Lösungen wurden unterkühlt und dann unter taktmäfsigem Rühren der Gefrierpunkt beobachtet. Um die Messungen von der Temperatur der Kältemischungen unabhängig zu machen, wurde der Gefrierpunkt bei zwei verschiedenen Aufsentemperaturen bestimmt, und hiernach der Gefrierpunkt bei der Aufsentemperatur $=0^0$ linear interpoliert. Es zeigte sich, dafs diese Korrektion zwar nur 0.001^0 bei 1^0 Unterschied in der Aufsentemperatur betrug, da jedoch die Erniedrigungen auch zum Teil nur von derselben Gröfsenordnung sind, so geht daraus hervor, dafs die Zahlen keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit machen können. Um jedoch ein Kriterium über die Genauigkeit der Messungen zu erhalten, bestimmte ich bei einigen KCl-Lösungen die Depressionen. Da bei KCl-Lösungen der Dissoziationsgrad durch Leitfähigkeitsbestimmungen hinreichend sicher gestellt ist, so kann man mit Hilfe der Formel

$$t = \frac{m(1+\alpha)}{M} \cdot E$$ [1]

die zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung berechnen, und somit ist ein Vergleich zwischen den beiden Zahlen möglich, wie sie sich aus Beobachtung und Berechnung ergeben. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle, deren erste Spalte den Normalgehalt der betreffenden Lösung enthält. Die zweite Spalte giebt den Dissoziationsgrad der Lösung, während in der dritten und vierten Spalte die berechnete und beobachtete Gefrierpunktserniedrigung verzeichnet ist.

Normalgehalt	Dissoz.-Grad α	Gefrierpunktserniedrigung berechnet	Gefrierpunktserniedrigung beobachtet
0.209	0.82	0.705	0.705
0.042	0.90	0.148	0.152
0.0084	0.94	0.030	0.032
0.001	0.98	0.004	0.004

Diese Zahlen bestätigen vollauf die oben ausgesprochenen Vermutungen. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beob-

[1] Hier bedeutet: E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, m ist die Anzahl Gramm, die in 100 g Lösungsmittel gelöst sind, M ist das Molekulargewicht der Substanz und α der Dissoziationsgrad.

achtung ist zufriedenstellend, aber in den tausendstel Grad zeigen sich immerhin schon Abweichungen. Somit werden auch die Messungen, die mit Bleilösungen folgen werden, nur mit Vorsicht zu verwenden sein.

Ich ging nun zu Gefrierpunktsbestimmungen an Bleichloridlösungen über, ferner führte ich noch Messungen an denselben Lösungen aus, nachdem sie einen bestimmten Zusatz an Salzsäure erhalten hatten. Es zeigte sich leider, dafs man sich auf recht verdünnte Lösungen beschränken mufste, denn schon bei einer $^1/_{72}$-norm. neutralen Bleichloridlösung schieden sich Spuren des festen Salzes aus, während bei der $^1/_{90}$-norm. salzsauren Lösung die Menge des ausgefallenen Salzes schon recht bedeutend war.

Die Ergebnisse jener Messungen finden sich in den folgenden Tabellen. Die erste Spalte giebt wieder den Äquivalent-Normalgehalt der Lösungen an, die zweite die Gefrierpunktserniedrigung. In der dritten Spalte ist das Molekulargewicht verzeichnet, wie sich jene Gröfse mit Hilfe der Formel

$$M = E\frac{m}{t}$$

aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet. In der vierten Spalte ist die Gröfse n, d. h. die Zahl der Teilmoleküle, in die ein Molekül der Substanz sich dissoziiert, angegeben, wobei vollkommene Dissoziation angenommen wurde.

Normalgehalt	t	$M = E\frac{m}{t}$	$n = \frac{277.8}{M}$
$^1/_{1152}$ $PbCl_2$	0.004	57.2	4.86
$^1/_{288}$ „	0.014	65.1	4.27
$^1/_{180}$ „	0.017	85.7	3.84
$^1/_{90}$ „	0.035	83.3	3.24
$^1/_{72}$ „	0.037	98.6	2.82

Diese Zahlen zeigen uns erstens, dafs alle jene Lösungen schon weitgehend dissoziiert sind nach der Formel

$$PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{Cl}.$$

In den verdünnteren Lösungen scheint die Zahl der Teilmoleküle durch Reaktion mit dem Lösungsmittel — denn nur so ist dies erklärlich — noch weiter vermehrt zu sein; denn, wenn auch die Zahlen an und für sich fehlerhaft sein können, so geht dies doch

aus dem Gang derselben ziemlich sicher hervor. Vielleicht kann dies weitere Anwachsen der Molekülzahl durch einen Vorgang erklärt werden, der sich nach folgender Gleichung abspielt:

$$PbCl_2 + 2HOH = Pb(OH)_2 + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen scheinen sogar in der verdünntesten der fraglichen Lösungen einen quantitativen Verlauf jenes Vorganges zu fordern. Jedoch bleibt zu bedenken, dafs jene Zahlen durch Versuchsfehler entstellt sein können. Wie bei den KCl-Lösungen, so können auch hier die beobachteten Zahlen leicht etwas zu grofs sein. Wäre z. B. in der $^1/_{1152}$-Lösung die gemessene Gefrierpunktserniedrigung nur um 0.001° zu grofs gefunden — ein Fehler, der nach den Messungen der KCl-Lösungen keineswegs ausgeschlossen ist, — so würde sich auch in diesem Fall $n = 3$ ergeben. Jedenfalls geht aus diesen Zahlen keineswegs mit Sicherheit hervor, dafs ein Vorgang wie oben stattfinden mufs, sondern nur, dafs er eintreten kann.

Die folgende Tabelle enthält die Gefrierpunktserniedrigungen der salzsauren Bleichloridlösungen.

Normalgehalt	Gefrierpunktserniedrigung beobachtet	berechnet
0.231 HCl	0.888	—
0.231 HCl + $^1/_{1152}$ $PbCl_2$	0.838	0.892
0.231 HCl + $^1/_{288}$ „	0.850	0.902
0.231 HCl + $^1/_{180}$ „	0.887	0.905
0.231 HCl + $^1/_{90}$ „	0.901?	0.925

Als sicheres Ergebnis geht aus diesen Versuchen hervor, dafs Bleichlorid in Lösungen Doppelmoleküle mit Salzsäure zu bilden vermag. Die weiter unten erwähnten Versuche von A. A. Noyes[1] scheinen zwar dieser Annahme zu widersprechen, jedoch ist zu bedenken, dafs obige Bildung komplexer Moleküle im hohen Mafs abhängig sein wird von der Konzentration der Salzsäure. Diesen Fall näher zu untersuchen, ist von grofsem Interesse, und es werden sicherlich wichtige Resultate sich ergeben.

[1] Vergl. S. 12 und *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 603.

Leitfähigkeitsbestimmungen

von Bleisalzen sind schon häufiger gemacht, und die KOHLRAUSCH'sche Methode sichert eine grofse Genauigkeit. Bekanntlich ist der Dissoziationsgrad und das Ansteigen desselben unter gleichen Verhältnissen bei allen gleichartigen Elektrolyten annähernd gleich. Wir müssen also auch erwarten, dafs die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit ähnlicher Salzlösungen, wenn dieselben im gleichen Grad verdünnt werden, annähernd die gleiche ist.

Sehen wir uns nun daraufhin einmal die Tabellen der Leitfähigkeiten der Chloride von Ba, Zn und Pb an:

Molekulare Leitfähigkeiten 10^{-7} bei 25⁰.

v	$^1/_2 PbCl_2$*	$^1/_2 BaCl_2$**	$^1/_2 ZnCl_2$***
18	81.6	89.9	81.1
36	91.6	94.4	85.1
72	103.3	99.3	92.1
144	111.1	103.7	94.5
288	113.4	104.5	96.4
576	117.3	106.9	98.3
1152	121.9	108.9	99.7

* Zahlen wurden bestimmt vom Verfasser,
** und *** von KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 26).

Berechnen wir nun die prozentische Zunahme der Leitfähigkeit in diesem Verdünnungsintervall für die obigen Salze, so zeigt sich, dafs $BaCl_2$ und $ZnCl_2$ annähernd gleich stark zunehmen, nämlich um 21.1 $^0/_0$ bezw. um 22.9 $^0/_0$, im Mittel also um 22 $^0/_0$, die Zunahme von $PbCl_2$ beträgt dagegen 49.4 $^0/_0$. Dieser Überschufs an Zunahme von 27.4 $^0/_0$ zeigt uns, dafs in den Lösungen von Bleisalzen neben der Zunahme des Dissoziationsgrades noch ein anderer Vorgang die Leitfähigkeit erhöht, welcher nur so zu erklären ist, dafs an Stelle der zu erwartenden Spaltungsprodukte andere Ionen eintreten, die eine gröfsere Wanderungsgeschwindigkeit haben. Welcher Art diese Ionen aber sind, geht aus den Leitfähigkeiten nicht hervor. Da aber alle Ionen in erster Annäherung gleich wandern, mit Ausnahme von H und OH, so liegt die Annahme wohl nahe, dafs eines dieser Ionen auftritt, also Hydrolyse vorliegt, besonders da in diesem Fall dies die einzigen Ionen sind, die in Reaktion treten können. Es liegt also die Annahme nahe, dafs bei den verdünnteren Lösungen Hydrolyse nach folgender Gleichung eintritt

$$Pb \mid Cl_2 + 2HOH = Pb{}^{OH}_{OH} + 2H \mid Cl.$$

Bei der $^1/_{1152}$ $PbCl_2$-Lösung scheint, nach den Gefrierpunktserniedrigungen zu urteilen, dieser Vorgang quantitativ vor sich gegangen zu sein. In diesem Fall müfsten wir aber an Stelle der erwarteten Leitfähigkeit diejenige einer gleich konzentrierten Salzsäure finden. Letztere beträgt nach Messungen von KOHLRAUSCH 383×10^{-7}, während die beobachtete Leitfähigkeit nur $121.9 \cdot 10^{-7}$ beträgt. Es geht also aus diesem Vergleich hervor, dafs die Hydrolyse bei weitem nicht quantitativ nach obiger Formel vor sich gegangen ist, sondern wie eine Überschlagsrechnung ergiebt, nur etwa um 5 %. Ferner wird noch bestätigt, dafs die Gefrierpunktserniedrigungen thatsächlich ungenau sind, in dem Mafse wie oben angenommen.

Auch die Leitfähigkeitsbestimmungen von VICENTI[1] zeigen bei einem Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von Baryumnitrat und Bleinitrat für das letzte Salz bei gleichem Verdünnungsintervall ein bedeutend stärkeres Ansteigen der molekularen Leitfähigkeit wie für das erstere. Auch beim Bleinitrat scheinen also Nebenerscheinungen einzusetzen, die wieder nur durch Hydrolyse ihre Erklärung finden.

Bekanntlich wird nun Hydrolyse dadurch stark zurückgedrängt, dafs man die Anzahl der H-Ionen vermehrt, also durch einen Zusatz von Säure. Bestimmt man also die Zunahme der specifischen Leitfähigkeit, die eine verdünnte Säurelösung dadurch erhält, dafs man in ihr eine bestimmte Menge eines Bleisalzes löst, so kann man mit Hilfe dieser Zahlen wenigstens angenähert die molekulare Leitfähigkeit der Bleilösung berechnen, bei der dann Hydrolyse ausgeschlossen ist.

Ein derartiger Versuch war nun bereits im hiesigen Institut von Herrn OGG ausgeführt mit $Pb(NO_3)_2$ und $^1/_{10}$-norm. HNO_3. Die nach obigen Andeutungen berechneten molekularen Leitfähigkeiten von $Pb(NO_3)_2$ wurden mir gütigst zur Verfügung gestellt, und ich lasse dieselben hier folgen.

Die erste Spalte der folgenden Tabelle giebt uns v, d. h. die Anzahl Liter Lösungsmittel, die 1 Grammäquivalent $Pb(NO_3)_2$ gelöst enthalten, in der zweiten Spalte finden sich die molekularen Leitfähigkeiten.

[1] Vergl. *Atti d. R. Accad. di Torino* XX (1885); OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* 2, 759 und 771.

v	$\mu Pb(NO_3)_2$
140.33	100.37
73.76	99.28
53.64	98.53
43.45	97.72
30.93	96.71
16.06	94.06
15.76	93.14
9.36	86.12
8.00	85.28
5.22	77.88
4.70	75.36

Die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit Zunahme der Konzentration beträgt in diesem Intervall 25 %, während sich im gleichen Intervall für $Ba(NO_3)_2$ 30 % ergeben würden. Wenn man nun berücksichtigt, dafs durch Zusatz von HNO_3 der Dissoziationsgrad von $Pb(NO_3)_2$ zurückgedrängt, und damit die Leitfähigkeit verkleinert wird, so kann man diese Übereinstimmung als befriedigend anerkennen, und die Annahme, dafs die abnorme Zunahme der Leitfähigkeiten von Bleilösungen mit der Verdünnung durch Hydrolyse bedingt ist, gewinnt an Wahrscheinlichkeit.

Versuche über Löslichkeitsbeeinflussung

von Bleisalzen durch Zusatz von Salzen mit einem gleichen Ion sind von A. A. Noyes[1] gemacht.

Daraus, dafs die Chloride von Mg, Ca, Mn, Zn, Cu und Ba die Löslichkeit von TlCl in gleicher Weise herabdrücken, geht zunächst hervor, dafs thatsächlich alle jene Salze nahezu gleich dissoziiert sind. Versuche, die Löslichkeitsverminderung von $PbCl_2$ durch TlCl zu bestimmen, waren ohne Erfolg, da sich ein Doppelsalz bildete von der Formel [$PbCl_2$.3TlCl]. Es konnte also durch TlCl nicht der Dissoziationsgrad des $PbCl_2$ festgestellt werden.

Weitere Löslichkeitsversuche mit $PbCl_2$ ergaben: dafs die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan dieselbe Wirkung auf die Löslichkeit von $PbCl_2$ ausüben.

Kaliumchlorid vermindert die Löslichkeit bis zu einem etwas grösseren Grad, als die soeben angeführten 2wertigen metallischen Chloride.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 603.

Chlorwasserstoffsäure vermindert die Löslichkeit in einem etwas gröfseren Grad als Kaliumchlorid.

Bei der theoretischen Verwertung des obigen Materiales ist NOYES[1] genötigt, zwei Annahmen zu machen. Erstens nimmt er an, dafs $PbCl_2$ ebenso dissoziiert ist wie die übrigen 2wertig-metallischen Chloride; zweitens, dafs die Anzahl der Bleiionen gleich der halben Anzahl der Chlorionen ist;[2] d. h. er schliefst eine Dissoziation, wie sie folgende Gleichung darstellt:

$$PbCl_2 = Pb\overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

aus. Unter Zugrundelegung dieser Annahmen kommt er dann zu dem Resultat, dafs Bleichlorid in gesättigter Lösung — diese Lösung ist wie schon bemerkt fast genau $^1/_{18}$-norm. — zu 73.3 $^0/_0$ dissoziiert ist. Also auch mit dieser Methode kommen wir nur mit Hilfe nicht streng bewiesener Annahmen zu Zahlenwerten.

Von grofsem Interesse wäre nun noch die Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Bleichlorid durch irgend ein anderes Bleisalz, z. B. durch Bleinitrat, um so einige Kenntnis über die Zahl der Bleiionen zu erhalten. Dieser Versuch ist nun auch bereits von A. A. NOYES[3] ausgeführt. Aber an Stelle einer Löslichkeitserniedrigung ergab sich auch hier eine Vermehrung der Löslichkeit, wodurch die Existenz einer Doppelverbindung zwischen $PbCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ angezeigt wurde, und wodurch zugleich ausgeschlossen wurde, auf diesem Weg in obiger Frage, besonders über die Zahl und Konzentration der Bleiionen, irgend welche Aufschlüsse zu erhalten.

Es bleibt also noch übrig zu versuchen, ob wir mit Hilfe von

Konzentrationsketten

unter Anwendung der NERNST'schen Formeln einige Kenntnis über die Konstitution der Bleisalze in Lösungen zu erhalten im stande sind. Die NERNST'schen Formeln

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p}$$

und

$$\pi = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{n\varepsilon_0} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 626.
[2] Ebendaselbst 9, 627.
[3] Ebendaselbst 9, 629.

geben uns Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft derartiger Ketten und den Ionenkonzentrationen der Lösungen. Kennen wir die letzteren, so sind wir im stande, die elektromotorische Kraft der Kette zu berechnen. Umgekehrt können wir aber auch aus der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten — die ja leicht und hinreichend genau zu messen ist — die Ionenkonzentration der angewandten Lösungen berechnen.

An obiger Formel soll zunächst noch eine Zahlenrechnung vorgenommen werden, indem wir die bekannten und konstant bleibenden Gröfsen auswerten, und wir erhalten dann

1. $$\pi = 0.000198 \frac{T}{n} \log \frac{P}{p}.$$

2. $$\pi = \frac{u-v}{u+v} \cdot 0.000198 \frac{T}{n} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Die erste Formel giebt uns bekanntlich die elektromotorische Kraft, die an der Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyten ihren Sitz hat; die zweite giebt uns die elektromotorische Kraft, die an der Berührungsfläche der Elektrolyten entsteht. Die Summe bezw. die Differenz beider giebt uns dann die wahre elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette.

Es galt nun zunächst noch festzustellen, ob das Blei in Bleisalzlösungen verschiedener Konzentration dem Faraday'schen Gesetz gehorcht, mit anderen Worten, ob wir berechtigt sind, für die Zahl n obiger Formeln 2 zu setzen. Zu diesem Zweck wurden Bleisalzlösungen verschiedener Konzentration einer Elektrolyse unterworfen. Die Versuchsanordnung war folgende. In einem gröfseren Gefäfs, das die zu untersuchende Lösung enthielt, standen zwei kleinere Näpfe, — deren eines mit Bleiamalgam, das andere mit reinem Quecksilber gefüllt war, — so dafs beide vollständig vom Elektrolyten überflutet waren. Dann wurde der Elektrolyt der Elektrolyse unterworfen, wobei das Quecksilber als Kathode, das Bleiamalgam als Anode diente. Nach Stromunterbrechung wurden die Näpfe möglichst schnell herausgenommen, mit Wasser und Alkohol abgespült, im Vacuum getrocknet und dann die Gewichtsabnahme bezw. -Zunahme bestimmt. Zum Vergleich war in demselben Stromkreis ein Kupfervoltameter eingeschaltet. Die Gewichtszunahme der Kathode wurde ebenfalls bestimmt, und hieraus dann die Bleimenge berechnet, die sich hätte abscheiden sollen.

Die Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

Normalgehalt	Abnahme der Anode g	Zunahme der Kathode g	Berechnet g
$^1/_{10}$	0.0610	0.0540	0.0565
$^1/_{10}$	0.0502	0.0448	0.0489
$^1/_{100}$	0.0664	0.0522	0.0594
$^1/_{1000}$	0.0171	0.0154	0.0143

Wenn auch diese Zahlen keineswegs gut übereinstimmen, sondern sogar einen bestimmten Gang erkennen lassen — die Zunahme der Kathode ist immer kleiner als die Abnahme der Anode, und der gefundene Wert ist fast immer kleiner als der berechnete —, so scheinen diese Fehler doch durch die Versuchsanordnung bedingt zu sein; vielleicht durch eine Oxydation des Bleies und durch einen Verlust von Quecksilber, welches in Lösung geht. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde die Anordnung wie folgt abgeändert.

Um eine Oxydation des abgeschiedenen Bleies beim Trocknen und Wägen an der Luft zu vermeiden, wurde die Kathode mit einem dünnen platinierten und dann geglühten Platindraht an eine MOHR'sche Wage gehängt. So konnte dann das abgeschiedene Blei in der Flüssigkeit und ohne Stromunterbrechung bestimmt werden nach der Formel

$$p = Q\left(1 + \frac{s^1}{s}\right),$$

wo Q die Gewichtszunahme, s das spezifische Gewicht des Bleies und s^1, das der Lösung ist. Als Anode diente eine Bleiplatte, als Kathode eine Platinspirale, unter derselben war ein Glasschälchen angebracht, um event. abfallendes Blei aufzufangen. Als Zuleitung diente der Suspensionsdraht. Bei dieser Anordnung war auch der Fehler ausgeschlossen, der dadurch hätte entstehen können, dafs Hg in Lösung ging. Für Homogenität des Elektrolyten wurde durch Umrühren gesorgt. Zum Vergleich waren ferner ein Silbervoltameter und ein Ampèremeter in denselben Stromkreis eingeschaltet. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in nachstehender Tabelle. Die letzte Zahl ist in einer mit HNO_3 angesäuerten Lösung erhalten. Der Gehalt an $Pb(NO_3)_2$ war ein Achtel normal, die Normalität von HNO_3 betrug 0.08.

Die Zahlen stimmen besser überein, zeigen keinen bestimmten

Gang und scheinen genügend sicher zu stellen, dafs Blei in diesen Verdünnungen dem Gesetz von FARADAY gehorcht.

Normalität der Lösung	Spez Gew.	Strom-stärke Amp.	Abgesch. Ag g	Pb berechnet g	Pb gefunden g	Fehler %
1	1.1380	0.05	0.1296	0.1243	0.1221	−1.8
1/4	1.0343	0.01	0.0916	0.0880	0.0927	+5
1/64	1.0021	0.01	0.0204	0.0191	0.0186	−2.6
1/256	1.0003	0.005	0.0176	0.0170	0.0168	−1
1/8 + 0.08 HNO_3	1.192	0.03	0.0200	0.0199	0.0199	0

Ich ging nun daran, die Bleisalze mittels Konzentrationsketten zu untersuchen. Die angewandten Salze waren vorher durch Umkrystallisieren gereinigt; das zur Verwendung kommende Wasser war durch ein Zinnrohr destilliert und durch Kochen von CO_2 befreit. Es zeigte dann eine Leitfähigkeit von $1.4-1.8 \cdot 10^{10}$.

Als Elektroden wurde nicht metallisches Blei, sondern Bleiamalgam verwandt. Die Konzentrationsketten erhielten die bekannte Form.[1] Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der POGGENDORFF'schen Kompensationsmethode gemessen. Als Nullinstrument diente ein UPPENBORN'sches Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8}, als Vergleichselemente zwei HELIOS-Elemente, die vor jeder Messung mit einem CLARKE-Element geaicht wurden. Die elektromotorische Kraft derselben hielt sich gut konstant.

Ich stellte nun Konzentrationsketten folgenden Schemas zusammen:

$$\text{I. } Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb.$$

$$\text{II. } HgHgCl \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid HgClHg.$$

$$\text{III. } Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgClHg - HgHgCl \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb.$$

$$\text{IV. } Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgClHg.$$

Selbige Ketten wurden mit verschieden konzentrierten Lösungen von $PbCl_2$ beschickt; jedoch wurde das Konzentrationsgefälle immer

[1] Vergl. NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 157.

konstant erhalten und zwar gleich 4. Ferner blieben die Lösungen nach dem Verdünnen längere Zeit — mindestens 24 Stunden — stehen, bevor sie zur Anwendung kamen, da sich gezeigt hatte, daſs in der ersten Zeit sich die Leitfähigkeit etwas änderte. Eine Begründung wurde nicht gefunden, aber auch hier liegt Begründung durch Hydrolyse nahe. Die Ergebnisse jener Messungen finden sich in den folgenden Tabellen. Die Temperatur betrug 24°.

I. $Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$.

c_1	c_2	π_1	
$^1/_{18}$	$^1/_{72}$	0.0206	
$^1/_{72}$	$^1/_{288}$	0.0238	0.0814.
$^1/_{288}$	$^1/_{1152}$	0.0370	
$^1/_{18}$	$^1/_{1152}$	0.0813	

II. $HgHgCl \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid HgClHg$.

c_1	c_2	π_2
$^1/_{18}$	$^1/_{72}$	0.0221
$^1/_{72}$	$^1/_{288}$	0.0256
$^1/_{288}$	$^1/_{1152}$	0.0380
$^1/_{18}$	$^1/_{1152}$	0.0857?

III. $Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgClHg—HgHgCl \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$.

c_1	c_2	π_3
$^1/_{18}$	$^1/_{72}$	0.0427
$^1/_{72}$	$^1/_{288}$	0.0481
$^1/_{288}$	$^1/_{1152}$	0.0726
$^1/_{18}$	$^1/_{1152}$	0.1634?

IV. $Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgClHg$.

c_1	π_4	Δ
$^1/_{18}$	0.5363	
		0.0417
$^1/_{72}$	0.5780	
		0.0450
$^1/_{288}$	0.6230	
		0.0720
$^1/_{1152}$	0.6950	

Bezeichnen wir nun mit π_1 die elektromotorische Kraft der Kette nach Schema I und so fort, so ergeben sich aus den theoretisch abgeleiteten Formeln für die elektromotorischen Kräfte jener Ketten folgende Werte:[1]

---

[1] Nernst: „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen" (*Zeitschr. phys. Chem.* 4.

$$\pi_1 = \frac{0.000198}{2} T \log \frac{p_1}{p_2} + \varepsilon.$$

$$\pi_2 = 0.000198\, T \log \frac{p_1^1}{p_2^1} - \varepsilon.$$

$$\pi_3 = \frac{0.000198}{2} T \left(\log \frac{p_1}{p_2} + 2 \log \frac{p_1^1}{p_2^1} \right).$$

Hier bezeichnet p_1 und p_2 den osmotischen Druck der Bleiionen, p_1^1 und p_2^1 den der Chlorionen in den jeweiligen Lösungen. ε sind die elektromotorischen Kräfte, die an der Berührungsstelle der Elektrolyten ihren Sitz haben.

Aus der theoretischen Betrachtung[1] ergiebt sich nun, dafs die Zahlenwerte der Potentiale der einzelnen Konzentrationsketten in ganz bestimmten Verhältnissen zu einander stehen müssen, und zwar:

$$\pi_1 : \pi_2 = v : u,$$
$$\pi_1 : \pi_3 = v : u + v,$$
$$\pi_2 : \pi_3 = u : u + v,$$

wo u und v wie immer die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bezw. des Anions bezeichnet.

v ist bekannt; es beträgt 62.4.[2] Mithin ist u zu berechnen

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v}{u}; \quad v = 62.4; \quad u = 66.9 \quad 67.1 \quad 64.1,$$

$$\frac{\pi_1}{\pi_3} = \frac{v}{u+v} = 1 - n; \quad u = 66.9 \quad 63.7 \quad 60.0,$$

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{u}{u+v} = n; \quad u = 66.9 \quad 71.0 \quad 68.5.$$

Somit scheint also die Wanderungsgeschwindigkeit des Bleiions hinreichend sicher mit 66.1 festgelegt zu sein.

Bredig[3] hat nun durch seine Arbeit erwiesen, dafs die Wanderungsgeschwindigkeiten der elementaren Ionen eine deutlich periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Also gewinnt die gefundene Zahl an Wahrscheinlichkeit, denn Blei fügt sich mit 66.1 gut neben Ba und Tl ein, die mit 64 und 69.5 vertreten sind. Mit den Wanderungsgeschwindigkeiten sind uns aber auch die Überführungszahlen gegeben, denn

---

[1] Diese Betrachtung setzt allerdings voraus, dafs nur $\overset{++}{Pb}$ und $\overset{-}{Cl}$ als freie Ionen in der Lösung existieren, mithin gelten die Folgerungen nur in erster Annäherung, nicht streng.

[2] Nach den neuesten Angaben von Kohlrausch.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 283.

$$\frac{n}{1-n} = \frac{v}{u},$$

wo n die Überführungszahl des Anions und $1-n$ die des Kations bedeutet.

Aufserdem bietet uns ein Vergleich der einzelnen Zahlenwerte, die wir für die Ketten durch Messung erhalten haben, noch eine gute Kontrolle über die Genauigkeit der einzelnen Messungen.

Behalten wir die auf S. 343 gewählten Bezeichnungen bei, und ergänzen wir diese Bezeichnungen noch, indem wir die einzelnen Ketten gleichen Schemas durch oben angebrachte Indices kennzeichnen in der Reihenfolge, wie sie sich in der Tabelle folgen, so kommen wir auf Grund der Formeln von S. 344 zu folgenden Beziehungen:

	Berechnet:	Beobachtet:
$\pi_1^{I}+\pi_1^{II}+\pi_1^{III}=\pi_1^{IIII}$	0.0814	0.0813
$\pi_1^{I}+\pi_2^{I}=\pi_3^{I}$	0.0427	0.0427
$\pi_1^{II}+\pi_2^{II}=\pi_3^{II}$	0.0494	0.0481
$\pi_1^{III}+\pi_2^{III}=\pi_3^{III}$	0.0750	0.0726
$\pi_4^{II}-\pi_4^{I}=\pi_3^{I}$	0.0417	0.0427
$\pi_4^{III}-\pi_4^{II}=\pi_3^{II}$	0.0450	0.0481
$\pi_4^{IIII}-\pi_4^{III}=\pi_3^{III}$	0.0720	0.0726

Diese Betrachtungen zeigen, dafs die Genauigkeit der Messungen durchweg befriedigend ist. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bleiben in den Grenzen, wie sie durch Versuchsfehler bedingt sind.

Ferner zeigen die Formeln der Seite 344, dafs die elektromotorischen Kräfte der hier untersuchten Ketten — wenn die Temperatur die gleiche ist — nur noch abhängig sind vom Gefälle des osmotischen Druckes der bezüglichen Ionen, also von der Konzentration und dem Dissoziationsgrad der Elektrolyten. Mithin müfsten unter normalen Verhältnissen die einzelnen Werte von π_1, π_2 und π_3 gleich grofs sein, wenn die Lösungen vollkommen dissoziiert wären. Dies sind sie nun aber nicht, denn wie aus den Messungen von A. A. Noyes (vgl. S. 20) hervorgeht, ist die $^1/_{18}$-norm. Lösung von $PbCl_2$ nur zu 73 % dissoziiert. Das Fortschreiten der Dissoziation wirkt nun noch verkleinernd auf das Konzentrationsgefälle und damit auch verkleinernd auf die elektromotorische Kraft der Ketten. Jedoch tritt eine Änderung des Konzentrationsgefälles nur als Logarithmus in Rechnung. Es entspricht demnach selbst einer verhältnismäfsig grofsen Änderung des Konzentrationsgefälles

nur eine kleine Änderung des elektrischen Potentiales. Wäre also eine Gleichheit der einzelnen Werte noch erklärlich, so bleibt das Ansteigen der elektromotorischen Kräfte bei den Ketten desselben Schemas trotz gleichen Konzentrationsgefälles unter Annahme normaler Verhältnisse unerklärlich. In Übereinstimmung mit den andern Methoden kommen wir also auch hier zu dem Schlufs, dafs bei den Bleisalzen in Lösungen keineswegs normale Verhältnisse vorliegen.

Ich untersuchte alsdann noch Lösungen von Bleinitrat in gleicher Weise, um zu konstatieren, ob auch dort das anomale Ansteigen der elektromotorischen Kraft stattfände. Ich konnte hier von gröfseren Konzentrationen ausgehen, infolge der gröfseren Löslichkeit des Bleinitrats. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet. Auch wurde ein Versuch mit Elektroden aus Bleiplatten gemacht, jedoch zeigte sich, dafs letztere weniger sichere Zahlen gaben. Es wurden die Bleiplatten vom Elektrolyten bedeutend mehr angegriffen. Schon nach kurzer Zeit waren sie mit einem gelben Häutchen überzogen. Ein derartiges Angreifen war bei Bleiamalgamelektroden weit weniger der Fall, es zeigte sich erst nach einigen Stunden. Nach Senderens' Untersuchungen über Metallfällungen wirken Metalle reduzierend auf Nitrate ein. In diesem speziellen Fall soll sich ein Salz von der Form $Pb(NO_2)_2$ abscheiden. Jedenfalls geht aus diesem vergleichenden Versuch hervor, dafs die Amalgamelektroden den Vorzug verdienen.

Normalität $c_1 : c_2$	π Amalgam- Elektroden	π Bleiplatten- Elektroden
1 : 1/4	0.0142	0.0152
1/4 : 1/16	0.0202	0.0190
1/16 : 1/64	0.0226	0.0300
1/64 : 1/256	0.0339	0.0367
1/256 : 1/1024	0.0967	0.0886
1 : 1/1024	0.1843	0.1770

Also auch beim Bleinitrat ist ein starkes Ansteigen der elektromotorischen Kräfte zu konstatieren; also müssen auch in diesen Lösungen dieselben oder ähnliche Erscheinungen auftreten, wie wir sie beim Bleichlorid gefunden haben.

Ferner wurde noch eine Reihe von Messungen an Konzentrationsketten vorgenommen, bei denen der Elektrolyt einen bestimmten

Zusatz von KNO_3 bezw. HNO_3 erhielt. Die Zahlen finden sich in der folgenden Tabelle.

$$\text{I. } Pb \mid \overset{c_1}{Pb(NO_3)_2} \mid \overset{c_2}{Pb(NO_3)_2} \mid Pb.$$

c_1	c_2	π
0.1	0.01	0.0395
0.01	0.001	0.1095
0.1	0.001	0.1492

$$\text{II. } Pb \mid \overset{c_1}{Pb(NO_3)_2} + 0.1\,KNO_3 \mid 0.1\,KNO_3 + \overset{c_2}{Pb(NO_3)_2} \mid Pb.$$

c_1	c_2	π
0.1	0.01	0.0327
0.01	0.001	0.0702
0.1	0.001	0.1010

$$\text{III. } Pb \mid \overset{c_1}{Pb(NO_3)_2} + 0.1\,HNO_3 \mid 0.1\,HNO_3 + \overset{c_2}{Pb(NO_3)_2} \mid Pb.$$

c_1	c_2	π
0.1	0.01	0.0243
0.01	0.001	0.0147
0.1	0.001	0.0387

Wie die Zahlen ergeben, ist bei der Kette mit Zusatz von KNO_3 noch ein Ansteigen der elektromotorischen Kräfte trotz gleichen Konzentrationsgefälles vorhanden, aber die Zunahme ist schon verkleinert worden. Noch stärker in dieser Richtung wirkt der Zusatz von HNO_3 und zwar bewirkt dieser schon eine Abnahme der Potentiale mit der Verdünnung.

Leider findet aber bei beiden Zusätzen eine doppelte Einwirkung statt, die uns hindert, klare Einblicke zu erhalten. Einmal wirken beide Zusätze der Hydrolyse entgegen. Von Säuren ist dies ja bekannt, aber auch neutrale Salze, z. B. auch KNO_3 wirken in derselben Weise. Denn durch die Gegenwart des Überschusses von NO_3-Ionen, die vom KNO_3 geliefert werden, wird die Dissoziation des $Pb(NO_3)_2$ verkleinert, und es kann sich infolgedessen weniger $Pb{<}^{OH}_{OH}$ bilden. Ferner werden sich aber auch in beiden Fällen komplexe Salze bilden, und so entziehen sich auch diese Versuche einer quantitativen Auswertung.

Herr M. Goodwin[1] hat nun in seiner Arbeit über Eisenchlorid nachgewiesen, dafs die Fe-Ionen durch Hydrolyse als $Fe(OH)_3$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 21.

kolloïdal in Lösung gehalten werden. Bei einer 0.01-norm. Lösung von Eisenchlorid soll die Hydrolyse schon 90—100% erreicht haben. Etwas Ähnliches mufs nach obigem auch in Lösungen von Bleisalzen, wenn auch nur in geringerem Mafse, eintreten, worauf ja schon die saure Reaktion jener Lösungen schliefsen läfst. Neben dieser Reaktion wird aber noch eine zweite einsetzen, nämlich die Bildung von komplexen Salzen. Dafs Bleisalze geneigt sind, komplexe Salze zu bilden, geht klar und deutlich aus den oben mitgeteilten Versuchen über Gefrierpunktserniedrigung und Beeinflussung der Löslichkeit hervor. Dafs eine Bildung von komplexen Salzen eintreten mufs, wird sich aus einer vergleichenden Betrachtung der Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen und der Messung an Konzentrationsketten ergeben.

Bevor ich aber zu einer derartigen Überschlagsrechnung übergehe, wäre es noch von Nutzen und grofser Bedeutung für die Genauigkeit jener Rechnung, die Konzentration der H-Ionen zahlenmäfsig festzustellen.

Ich ging daher dazu über, die Hydrolyse der Lösungen direkt zu messen, und zwar durch Messen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten unter Anwendung von Gaselektroden. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie SMALE in seiner Arbeit über Gasketten gebraucht hat.[1] Mit Elektroden, auf H reversibel, erzielte ich keine konstanten Werte; die Inkonstanz war sogar derartig, dafs die Elektroden die Vorzeichen änderten. Es mufs dies wohl auf eine Reduktion der HNO_3 durch H zurückgeführt werden. Ein gleiches fand übrigens SMALE.[2]

Ich ging deshalb zu Sauerstoff-Elektroden über, aber auch hier erzielte ich keine konstanten Werte. Um nun sicher zu stellen, ob diese Inkonstanz durch die Elektroden oder durch die Bleilösungen bedingt sei, stellte ich eine ähnliche Konzentrationskette zusammen, die an Stelle von Bleilösung HNO_3-Lösungen als Elektrolyten hatte.

Der berechnete Wert stimmte in diesem Fall gut mit dem durch Messung gefundenen überein, was wohl beweist, dafs der Grund zur Inkonstanz in den Bleisalzlösungen zu suchen ist. So fand ich z. B. für die Kette

$$(Pt+O) \mid {}^1/_{10}\text{-}HNO_3 \mid {}^1/_{100}\text{-}HNO_3 \mid (Pt+O)$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14.

[2] Ebendaselbst 14, 597.

durch Messung den Wert 0.016 Volt, während die Rechnung 0.017 Volt ergab.

Um über die Hydrolyse jener Lösungen Aufschlufs zu erhalten, giebt es noch einen andern Weg, nämlich die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, denn jene ist ja der Anzahl der H-Ionen proportional.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft vom 25. Oktober 1897 giebt nun LEY einen kurzen Auszug einer Arbeit, die er in dieser Hinsicht ausgeführt hat und noch weiter ausführen will. Er sagt unter anderem:

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation führt die Erscheinung der Hydrolyse gewisser Salze auf eine Wirkung des Wassers als Elektrolyt zurück, indem die Ionen H und OH mit den betreffenden Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten und so eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis bedingen. Je nach der Natur der Spaltungsstücke werden entweder H- oder OH-Ionen in gröfserer Menge gebildet, die Reaktion des Salzes wird entweder sauer oder alkalisch werden. Bei vielen Salzen geht die Wirkung der Ionen des Wassers nicht bis zur völligen Spaltung in Säure und Basis, sondern es bilden sich häufig Zwischenprodukte, wie wir bei $BiCl_3$ und $SbCl_3$ direkt beobachten können. Es ist sogar wahrscheinlich, dafs auch bei anderen Salzen, welche die Erscheinung der Hydrolyse in merklichem Grad zeigen, z. B. $AlCl_3$-Salze wie $AlCl_2OH$ und $AlCl(OH)_2$ als nächste Produkte der Hydrolyse auftreten u. s. w.

WERNER führt z. B. die saure Reaktion der Kupferchloridlösung auf ein Salz folgender Form zurück:

$$\begin{array}{ccc} Cl & & OH \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & Cu & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ Cl & & OH \end{array}$$

und dieses Salz soll dann folgendermafsen dissoziiert sein

$$\begin{array}{ccc} Cl & & OH \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \overset{-}{Cu} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ Cl & & O + \overset{+}{H} \end{array}$$

Ferner sagt LEY: Von andern bisher untersuchten Substanzen erwähne ich noch das Bleichlorid, das mit der Zeit nicht unbe-

trächtlich steigende Werte für die Inversionskonstante K ergab. Der bei einer Verdünnung 100 nach 68 Minuten zuerst beobachtete Wert für $K = 0.001$ entspricht einer Hydrolyse von etwa 6 %.

So führen denn alle Untersuchungen und bisherigen Angaben zu den bereits oben erwähnten Annahmen. Zwar ist es uns nicht gelungen, mit Hilfe der zu Gebote stehenden Methoden einen strengen Beweis für den Molekularzustand der Bleilösungen zu erzwingen; alle gemachten Annahmen bleiben vielmehr noch hypothetisch und bedürfen noch weiterer Bestätigung. Aber eine Diskussion der einzelnen möglichen Annahmen wird wenigstens einige Sicherheit gewähren.

Eine Thatsache geht allerdings mit Sicherheit aus den Beobachtungen hervor, nämlich die, dafs durch den Zerfall eines Moleküls $PbCl_2$ mehr Teilmoleküle entstehen, als der Dissoziationsgleichung

$$PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{Cl}$$

entspricht. Wenn auch die Zahlenwerte der Gefrierpunktserniedrigungen nur ungenau sind, so geht dies doch aus dem Gang derselben hervor; und dasselbe bestätigen die Versuche über Leitfähigkeit und Konzentrationsketten. Den Gefrierpunktsbestimmungen gemäfs nimmt n — d. h. die Zahl der Teilmoleküle, in die ein Molekül $PbCl_2$ zerfällt — in der verdünntesten der untersuchten Lösungen die Gröfse 5 an; eine Zahl, die — wie die vergleichenden Gefrierpunktsbestimmungen mit KCl ergeben haben — etwas zu grofs sein wird.

Auf S. 16 und 18 wurde schon gezeigt, dafs das Anwachsen von n über 3 nur durch Hydrolyse erklärt werden kann, denn es können ja nur die Ionen des Wassers in Reaktion treten, da andere nicht zugegen sind. Fraglich ist also nur noch Form und Grad der Hydrolyse.

Die nächstliegende Annahme ist schon auf S. 16 angedeutet, bestehend in einer Dissoziation

$$\text{I. } PbCl_2 + 2HOH = Pb{}^{OH}_{OH} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}$$

Den Grad einer derartigen Dissoziation konnten wir aus der anomalen Zunahme der Leitfähigkeit entnehmen; er ergab sich ungefähr zu 5 %.

Eine andere Annahme — II. — wäre vielleicht noch die, dafs die Hydrolyse nach folgender Formel eintritt:

$$\text{II. } PbCl_2 + HOH = Pb\overset{+}{O}H + \overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Ein derartiger Vorgang könnte in weit stärkerem Mafse vor sich gehen, ohne die Leitfähigkeit übermäfsig zu steigern. Eine andere Art der Hydrolyse ist nicht denkbar. Keine der beiden Annahmen genügt aber in obiger Form unsern Resultaten, denn wie sich zeigen wird, verlangen die Versuche mit den Konzentrationsketten sowohl ein Verschwinden der Pb- als auch der Cl-Ionen aus den Lösungen. Wir werden also obige Annahmen noch zu modifizieren und zu erweitern haben.

Wir werden also annehmen, dafs in der verdünntesten Lösung die Hydrolyse nach I.:

$$PbCl_2 + 2HOH = Pb{}^{OH}_{OH} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}$$

in weit stärkerem Mafse als 5 % um sich greift. Die Leitfähigkeit würde damit allerdings noch bedeutend besser werden, aber es kommt damit gleichzeitig noch ein neues Moment in Rechnung, nämlich der Gehalt an Salzsäure. Sobald die freie Salzsäure eine gewisse Konzentration erreicht hat, wird sie von noch vorhandenen $PbCl_2$-Molekülen addiert werden (vergl. S. 16). Diese Addition wird nun einerseits die Leitfähigkeit ganz bedeutend verringern, aber auch die Grösse n. Eine weitere Folge der Hydrolyse und der Bildung von komplexen Molekülen wird aber auch eine Vergröfserung des Konzentrationsgefälles bezüglich der Pb- und Cl-Ionen sein, und da wir annehmen, dafs die Hydrolyse ziemlich bedeutend ist, so wird diese Vergröfserung bedeutend genug sein, um die elektromotorische Kraft derartig zu steigern. Alle diese Momente scheinen also zusammenzuwirken. Hätten wir es mit normalen Verhältnissen zu thun, so wären wir im stande, die jeweilige Ionenkonzentration mit Sicherheit unter Verwendung der Formeln und Zahlen von Seite 25 und 26 zu berechnen, denn wir wären dann berechtigt, das Gefälle des osmotischen Druckes für Anionen und Kationen einander gleich zu setzen, da ja beide aus demselben neutralen Körper durch Dissoziation hervorgehen. In unserem Fall treten aber Nebenreaktionen ein. Die Verhältnisse werden dadurch verschoben, und somit können wir nicht setzen:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^1}{p_2^1}.$$

Wir werden also keine strenge Berechnung anstellen können, denn die Gleichungen und Zahlen auf S. 343 und 344 reichen nicht aus. Wir haben nur zwei selbständige Gleichungen und drei Unbekannte. Da aber ε nur eine Korrektionsgröfse ist, die bedingt wird durch die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten von Pb und Cl, und da diese Differenz klein ist, so können wir ε vernachlässigen, und so wenigstens eine Überschlagsrechnung anstellen. Wir sollten in jedem Fall die Zahl 4 für das Gefälle des osmotischen Druckes der Kationen und der Anionen erwarten, da ja das Konzentrationsgefälle der $PbCl_2$-Lösungen so gewählt wurde. wir erhalten aber durch Rechnung folgende Werte:

Normalität	Gefälle des osmot. Druckes der Pb-Ionen	Cl-Ionen
$^1/_{18}$: $^1/_{72}$	4.94	3.72
$^1/_{72}$: $^1/_{288}$	8.01	4.31
$^1/_{288}$: $^1/_{1152}$	12.43	6.40

Die Zahlen zeigen, dafs das Verhältnis der osmotischen Drucke der Ionen bedeutend vergröfsert ist; es müssen also Pb- und Cl-Ionen als solche aus den Lösungen verschwunden sein.

Die auf S. 20 erwähnte Arbeit von A. A. Noyes hat nun ergeben, dafs die $^1/_{18}$-norm. $PbCl_2$-Lösung zu 73 % dissoziiert ist, d. h. dafs 73 % von dem vorhandenen $PbCl_2$ in Form freier Ionen in Lösung ist. Wir können also unter Berücksichtigung dieser Zahl den Gehalt an freien Pb- und Cl-Ionen der einzelnen Lösungen berechnen. Auf diese Weise erhalten wir folgende Daten:

Normalität	Bruchteil freier Pb-Ionen	Cl-Ionen
$^1/_{18}$	0.73	0.73
$^1/_{72}$	0.59	0.79
$^1/_{288}$	0.30	0.76
$^1/_{1152}$	0.10	0.46

Diese Zahlen geben uns also den Bruchteil an freien Ionen, der übrige Teil mufs also als komplexes Ion oder nicht dissoziiertes $PbCl_2$ oder komplexes Salz in Lösung sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird nun aber in der verdünntesten Lösung undissoziiertes $PbCl_2$ nicht vorhanden sein; und wir können daher in dieser Lösung —

zwar nur mit Hilfe mehrerer nicht streng bewiesener Annahmen — eine Zahlenrechnung des Molekularzustandes durchführen.

Betrachten wir 100 Moleküle $PbCl_2$ der verdünntesten Lösung, so würden diese, falls keine Nebenreaktionen einsetzten, zerfallen wie folgt

$$100\,PbCl_2 = 100\,\overset{++}{Pb} + 200\,\overset{-}{Cl}.$$

Thatsächlich sind aber nur 10 Pb und 92 Cl als freie Ionen vorhanden. Die andern 90 Pb können nun sowohl als $Pb{<}^{OH}_{OH}$ als auch als komplexes Salz oder komplexe Säure sich in Lösung befinden. Sie werden als komplexe Säure in Lösung sein, denn die Bleichloridlösungen reagieren ja sauer. Auf Grund der Existenz von Salzen von der Form $PbCl_4Ba$, $PbCl_4Ca$, $PbCl_4Mg$ u. s. w. und in Analogie mit $PtCl_4H_2$ dürfen wir auf eine Säure H_2PbCl_4 schliefsen. In dieser Form können also die übrigen 108 Cl-Ionen vorhanden sein,

$$108\,Cl + 27\,Pb = 27\,PbCl_4.$$

Der Rest, also 63 Pb-Ionen, ist als $Pb{<}^{OH}_{OH}$ vertreten.

Wir haben also einen Vorgang nach folgenden Gleichungen:

$$PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{Cl}.$$

$$PbCl_2 + 2HOH = Pb{<}^{OH}_{OH} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{+}{Cl}.$$

$$PbCl_2 + 2H + 2Cl = H_2PbCl_4.$$

$$H_2PbCl_4 = \overset{--}{PbCl_4} + 2\overset{+}{H}.$$

Zusammengezogen können wir die Gleichungen folgendermafsen schreiben

$$100\,PbCl_2 + 63\,HOH = 10\,\overset{++}{Pb} + 92\,\overset{-}{Cl} + 27\,\overset{--}{PbCl_4} + 63\,Pb{<}^{OH}_{OH} + 126\,\overset{+}{H}.$$

Neben diesen Gleichungen könnte nun auch noch folgende auftreten:

$$Pb{<}^{OH}_{OH} = \overline{Pb{<}^{\overline{O}}_{O}} + 2\overset{+}{H}.$$

Hierdurch würden PbO_2-Ionen auftreten. Aber wenn eine Reaktion dieser Art einsetzt, so kann sie nur ganz verschwindend sein, denn einmal ist die Acidität der Lösungen hinreichend durch die kom-

plexe Säure erklärt. Ferner ist aber auch bekannt, dafs eine wässerige Lösung von $Pb<^{OH}_{OH}$ alkalisch reagiert, was beweist, dafs $Pb<^{OH}_{OH}$ auch wie folgt dissoziiert:

$$Pb<^{OH}_{OH} = \overset{++}{Pb} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH}.$$

OH-Ionen können in obiger Lösung aber nur vorhanden sein, wie es der Dissoziation des Wassers, d. h. der Gleichung

$$[H] \cdot [OH] = \text{konst.}$$

entspricht.

Göttingen, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1898.

Über die Alaune des Titansesquioxyds.

Anhang:

Notiz über die Manganalaune.

Von

A. Piccini.[1]

In seiner Abhandlung über das Titantrichlorid giebt Ebelmen an,[2] dafs es ihm nicht gelungen war, die Alaune des Titans darzustellen, wobei er augenscheinlich diejenigen des Kaliums und des Ammoniums meinte. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, zu sehen, ob das Titansesquioxyd wirklich unfähig ist, Alaune zu liefern oder ob die erfolglosen Versuche von Ebelmen vielmehr von der Natur der angewandten Sulfate abhingen. Der Isomorphismus des Titansesquioxyds mit den entsprechenden Oxyden des Chroms und des Eisens, die analoge Zusammensetzung des Kalium- und des Ammoniumfluotitanit mit den entsprechenden Verbindungen des Chroms,[3] ferner die Existenz eines Hydrats des Titantrichlorids von der Formel $TiCl_3 + 6H_2O$,[4] welches den Verbindungen $CrCl_3.6H_2O$ und $VCl_3.6H_2O$ entspricht, endlich die wahrscheinliche Existenz des dem Magnetit entsprechenden Oxyds Ti_3O_4, haben als möglich erscheinen lassen, die Titanalaune darstellen zu können, wie ich vorher diejenigen des Vanadins dargestellt hatte.[5]

Der Versuch hat meine Voraussagungen völlig bestätigt und somit haben wir in der vierten Reihe des periodischen Systems sechs benachbarte Elemente, die im stande sind, Alaune zu geben,

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co,

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 394.

[3] *Gazz. Chim. Ital.* 16, 104.

[4] Die Trichloride des Titans und des Vanadiums dieser Zusammensetzung sind in diesem Laboratorium erhalten worden und werden bald beschrieben.

[5] *Z. anorg. Chem.* 11, 106 und 13, 44.



ein Beispiel, welches einzig dasteht und stehen wird. Aufserdem ist es der erste Fall, dafs ein Element, dessen Grenzverbindungsform RX_4 ist, Alaune zu geben vermag, in ähnlicher Weise, wie das Vanadium uns das einzige Beispiel unter den Elementen darstellt, deren Grenzverbindungsform RX_5 ist.

Es ist sicher, dafs der Kalium- und der Ammoniumtitanalaun (wenn es überhaupt möglich sein wird) schwer darstellbar sein werden, da sie wahrscheinlich nur bei ganz niederen Temperaturen auskrystallisieren, weit niedriger als die entsprechenden Vanadinverbindungen, in ähnlicher Weise wie letztere sich bei einer niedrigen Temperatur als diejenigen des Chroms ausscheiden. Dazu sind die Lösungen des Titansesquioxyds an der Luft viel unbeständiger als diejenigen des Vanadinsesquioxyds.

Es ist ebenfalls sicher, dafs das Cäsium- und das Rubidiumsulfat die geeignetesten Reagentien sind, um festzustellen, ob ein Sesquioxydsulfat die Neigung hat, ein Alaun zu geben, da im allgemeinen die Cäsium- und die Rubidiumalaune schwerer löslich und folglich leichter zugänglich sind. Diese Thatsache habe ich experimentell bei dem Vanadinsesquioxyd bestätigt, und es war natürlich, dafs ich, nach jenen erfolgreichen Versuchen, denselben Weg auch bei dem Titan verfolgte.

Cäsiumtitanalaun, $Ti_2O_3.3SO_3 + Cs_2O.SO_3 + 24H_2O$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung, sowie auch bei derjenigen des Rubidiumalauns, ist zweckmäfsig eine Lösung von Titanbioxyd, welche keinen grofsen Überschufs an Schwefelsäure enthält, zu gebrauchen, deshalb wendet man am besten die durch Ammoniak in der Kälte ausgefällte Titansäure an, statt derjenigen, welche sich durch Sieden der schwefelsauren Lösung abscheidet.

Man löst eine gewisse Menge Titansäure in einem kleinen Überschufs verdünnter und kalter Schwefelsäure (1:10) und fügt zu dieser Lösung eine kalte Cäsiumsulfatlösung hinzu, die ungefähr die der angewandten Titansäure entsprechende Menge Sulfat enthält. Beim Mischen beider Lösungen erfolgt eine Fällung oder eine Trübung, die gewöhnlich durch Schütteln verschwindet. Unterwirft man diese gemischte Lösung der Elektrolyse, indem man sich eines, für die elektrischen Elemente gewöhnlich gebrauchten, Thoncylinders als Diaphragma bedient, so findet an dem negativen Pol die Reduktion statt. Das Titanbioxyd wandelt sich in Sesquioxyd um, die im Anfang farblose Flüssigkeit wird immer mehr und mehr intensiv

violett und nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von Cäsiumtitanalaun aus. Um ihn zu reinigen, löst man denselben in ausgekochtem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, filtriert und läfst erkalten, indem man die Vorsicht benutzt, alle diese Operationen in einer Kohlensäureatmosphäre auszuführen. Man erhält dann eine reichliche Krystallisation, die Krystalle sind glänzend, bis sie unter der Flüssigkeit bleiben, hellviolett gefärbt und sehr klein. Herr Dr. Bartalini, welcher die Krystalle freundlichst untersucht hat, teilt mir folgendes mit:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (oder Dyakisdodekaëdrische Klasse des kubischen Systems). Beobachtete Formen: (111), π(210), (100).

Durchsichtige, hellrot-violette, 1—2 mm grofse Krystalle. Der Habitus der Krystalle ist durch die Kombination des Oktaëders mit dem gleich entwickelten Pyritoëder gebildet, es giebt aber auch Oktaëder mit ganz kleinen pyritoëdrischen Flächen. Der Würfel findet sich selten und wenig entwickelt. Die Flächen sind glatt und glänzend, aber nach etwa einer halben Stunde werden sie matt, und die Krystalle fangen an, sich zu verändern.

Winkel:	Beobachtet:		n	Berechnet:
	Grenze:	Mittel:		
(111):(210)	38° 39′—39° 19′	39° 5′	9	39° 44′
(100):(210)	26° 4′ —26° 33′	26° 18′	4	26° 34′
(111):(1$\bar{1}$1)	70° 10′—70° 55′	70° 44′	6	70° 32′

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Mit einem optischen Prisma (111):($\bar{1}\bar{1}$1) wurden die Brechungsindices für die mittlere Farbe des Spektrums (es wurde Petrollicht angewandt) bestimmt. Es wurde gefunden: für Rot 1.4716, für Gelb 1.4747, für Grün 1.4760, für Blau 1.4799 und für Violett 1.4820; für Natriumlicht 1.4736. In einem anderen Krystall, ebenfalls mit einem Prisma (111):($\bar{1}\bar{1}$1), wurde für Natriumlicht 1.4719 gefunden, aber der Krystall war wenig gut ausgebildet.“

Der Cäsiumtitanalaun ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; wenn keine Schwefelsäure anwesend ist, trübt sich die Lösung bald an der Luft durch die sich abscheidende Titansäure; in der Wärme ist er leichter löslich, aber ohne Säure und an der Luft erhält man nie eine klare Flüssigkeit.

An der Luft erwärmt verliert dieser Alaun das Wasser nebst Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Oxydation: die Schwefelsäure fängt an zu entweichen, bevor das ganze Wasser weggegangen ist.

Wenn die Erwärmung rasch erfolgt und die Temperatur nicht über 200° steigt, so erhält man einen violetten, weifs getüpfelten Rückstand. Es ist leicht begreiflich, dafs man bei diesem Alaun die Wasserbestimmung nicht durch Gewichtsverlust machen kann, so wie es bei der entsprechenden Vanadinverbindung der Fall war.

Die quantitative Analyse wurde mit frisch dargestellten Produkten ausgeführt. Die aus der Flüssigkeit herausgenommenen Krystalle wurden schnell zwischen Fliefspapier getrocknet und der Analyse unterzogen. Man mufs sehr schnell arbeiten, weil die Krystalle bald ihren Glanz verlieren und nach einigen Stunden weifs zu werden anfangen.

Das Titan wurde volumetrisch und gewichtsanalytisch bestimmt. Es ist kaum nötig zu sagen, dafs die volumetrischen Bestimmungen stets zu niedrige Resultate gegeben haben, da es sehr schwer war, diesen, sowie auch den anderen Titanalaun, ohne Oxydation zu lösen. Die Verbindung wurde stets in einer Kohlensäureatmosphäre mit vorher ausgekochter Schwefelsäure (1:10) behandelt; in dem Mafse, wie die Lösung erfolgte, wurde die Permanganatlösung tropfenweise hinzugefügt. Wenn die Rosafärbung beständig war, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak fast genau neutralisiert und wie gewöhnlich gekocht: es schied sich somit die Titansäure aus, die in Anhydrid umgewandelt, gewogen wurde. Um in ein und derselben Menge Substanz das Titan und das Cäsium gleichzeitig zu bestimmen, wurden zu der lauwarmen, schwefelsauren Lösung einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, dann mit Ammoniak fast neutralisiert, verdünnt und gekocht. Man hatte so die Titansäure, welche filtriert, mit warmem Wasser gewaschen und geglüht wurde. In dem Filtrat und in dem Waschwasser wurde das Cäsium als Sulfat bestimmt, indem man die Flüssigkeit zuerst eindampfte, die überschüssige Schwefelsäure entfernte und endlich den Rückstand in einer Ammonkarbonatatmosphäre glühte. Das Wasser wurde mit demselben Apparat, wie bei dem Vanadinalaun, bestimmt.[1]

I. 0.8380 g Substanz reduzierten a) 13.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganatlösung und gaben b) 0.1143 g TiO_2.

II. 1.4411 g Substanz gaben 0.1940 g TiO_2 und 0.4394 g Cs_2SO_4.

III. 0.5783 g „ „ 0.2034 g Wasser.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 106.

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.		II.	
Ti_2O_3	144	12.24	a) 11.77	b) 12.26	12.11	—
$4SO_3$	320	27.18	—	—	—	—
Cs_2O	281	23.88	—	—	23.75	—
$24H_2O$	432	36.70	—	—	—	36.90
	1177	100.00				

Rubidiumtitanalaun, $Ti_2O_3.3SO_3 + Rb_2O.SO_3 + 24H_2O$.

Er wird in ähnlicher Weise wie der Cäsiumalaun dargestellt. Herr Dr. Bartalini beschreibt ihn wie folgt:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (oder Dyakisdodekaëdrische Klasse des kubischen Systems). Beobachtete Formen: $\pi(210)$, (100), (111).

Durchsichtige, fast rein lebhaft rote Krystalle. Gröſse 1—5 mm. Alle drei Formen sind im allgemeinen gleich entwickelt, aber manchmal ist die Form $\pi(210)$ am meisten entwickelt. Die Flächen sind in der Mehrzahl der Fälle nicht eben und werden binnen einer halben Stunde weiſs, so daſs die Krystalle nicht mehr meſsbar sind. Wenn man sie aber sofort nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge in Essigäther legt und mit einem weichen Pinsel auf Flieſspapier trocknet, so erhält man glänzendere und ebenere Flächen, und die Krystalle bleiben auch einen ganzen Tag meſsbar.

Winkel:	Beobachtet: Grenze:	Mittel:	n	Berechnet:
(100):(210)	26° 7′ —26° 50′	26° 27′	15	26° 34′
(100):(111)	54° 23′—54° 41′	54° 36′	5	54° 44′
(111):(210)	39° 3′ —39° 10′	39° 6½′	2	39° 44′

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Durch ein sehr unvollkommenes, optisches Prisma (111):($\bar{1}\bar{1}1$) ging nur rotes Licht, für welches $n = 1.4649$ bestimmt wurde (mit einem Fehler von höchstens ± 0.0009). Mit einem anderen, noch unvollkommenerem Prisma (20$\bar{1}$):(001) wurde für Rot $n = 1.4616$ erhalten."

Der Rubidiumtitanalaun löst sich in Wasser besser als das Cäsiumsalz, aber diese Lösung trübt sich an der Luft sehr bald; durch schwefelsäurehaltiges Wasser erhält man eine durchsichtige, violette Lösung. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser, aber bevor alles Wasser entwichen ist, gehen auch saure Dämpfe fort, und das Salz verändert sich stark, obschon es zum gröſsten Teil violett bleibt. Die Analyse des Rubidiumtitanalauns wurde nach denselben

Methoden, wie für das Cäsiumsalz, ausgeführt und gab folgende Resultate:

I. 0.8503 g Salz entfärbten 15.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganatlösung.
II. 0.9085 g „ „ 16.2 ccm „ „
III. 0.8808 g Salz gaben 0.1338 g TiO_2 und 0.2170 g Rb_2SO_4.
IV. 0.5361 g Salz gaben 0.2167 g Wasser.

Berechnet:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Ti_2O_3	144	13.30	12.95	12 84	13.67	—
$4SO_3$	320	29.58	—	—	—	—
Rb_2O	186	17.19	—	—	17.22	—
$24H_2O$	432	39.93	—	—	—	40.42
	1082	100.00				

Die beiden oben beschriebenen Verbindungen beweisen, dafs das schwefelsaure Titansesquioxyd sich wie das Ferrisulfat, das Aluminiumsulfat und das schwefelsaure Vanadinsesquioxyd gegenüber den Alkaliensulfaten verhält, d. h. es ist fähig, Alaune zu geben. Ich habe versucht, Kalium- und Ammoniumsulfat anzuwenden; aber ich konnte die entsprechenden Alaune nicht krystallisiert erhalten. Es ist vielleicht möglich, dafs man bei einer niedrigeren Temperatur, speziell die Ammoniumverbindung, erhalten kann; es ist mir aber unnötig erschienen, weitere Versuche nach dieser Richtung anzustellen, da einerseits die Funktion des Titansesquioxyds durch die beschriebenen Versuche genügend charakterisiert ist, andererseits, weil diese Alaune, wegen ihrer Unbeständigkeit, sich nicht zu einem physikalischen Vergleich mit den Gliedern anderer schon bekannter Reihen eignen.

Bevor ich schliefse, möchte ich noch einmal die Aufmerksamkeit der Leser auf die Thatsache lenken, dafs das Cäsiumsulfat unter den alkalischen Sulfaten das geeignetste ist, um zu erforschen, ob das Sulfat eines Sesquioxyds Alaune zu geben vermag, so dafs, wenn man Versuche nach dieser Richtung anstellen will, man vor allem mit dem Cäsiumsulfat versuchen soll. Dafs die Cäsiumalaune weniger löslich sind und dafs sie leichter entstehen als alle anderen, ist schon seit der Entdeckung des Cäsiums durch Bunsen bekannt, indessen hat sich im Jahre 1873 Roessler lange bemüht, um zu beweisen, dafs das Indiumsesquioxyd fähig war, Alaune zu geben, und nur nach zahllosen Versuchen konnte er das Ammoniumalaun erhalten.[1] Hätte

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 7, 14.

er statt des Kalium- und des Ammoniumsulfates jene des Cäsiums und des Rubidiums angewandt, so hätte er gleich seinen Zweck erreicht und wäre zu beständigen und gut definierten Verbindungen gelangt.

Vor Kurzem hat CHRISTENSEN in einer wichtigen Abhandlung[1] über das Mangansesquioxyd die Existenz der entsprechenden von MITSCHERLICH entdeckten Kalium- und Ammoniumalaune angezweifelt, und aus ihrer nicht bestätigten Existenz Schlüsse gezogen, welche ein hohes Interesse für die Konstitution des Mangansesquioxyds haben würden. Auch FRANKE[2] hat bei der Wiederholung der MITSCHERLICH'schen Experimente nur negative Ergebnisse erhalten. Ich möchte nicht das Arbeitsgebiet des Herrn CHRISTENSEN betreten, um so mehr, da er versprochen hat, auf den Gegenstand zurückzukommen; aber um nur zu zeigen, wie vorteilhafter die Anwendung des Cäsiumsulfats ist, habe ich mit dem positiven Pol eines Elements, unter Anwendung eines Thoncylinders als Diaphragma, eine mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung von Manganosulfat und von Cäsiumsulfat, beide in den nötigen Verhältnissen, oxydiert. Die Flüssigkeit hat sich schön rotviolett gefärbt und mit der Zeit glänzende, rotviolette, reguläre Oktaëder abgesetzt, die viel Wasser enthielten. Die Analyse wurde so ausgeführt, dafs man die Substanz unterhalb der Rotglut vorsichtig erhitzte; es blieb eine Mischung von Mangan- und Cäsiumsulfat zurück.

0.5505 g Salz gaben 0.3033 g Rückstand.

Gefunden:	Berechnet für $Mn_2O_3.3SO_3 + Cs_2O.SO_3 + 24H_2O$:
55.29	55.66

Der kleine Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Prozentgehalt ist von einem kleinen Aluminiumgehalt bedingt, welcher von der Einwirkung der Schwefelsäure auf dem Thoncylinder unter dem Einflufs des elektrischen Stromes herrührte. Da ich nicht die Absicht hatte, eine ausführliche Untersuchung des Gegenstandes auszuführen, habe ich das Salz durch Umkrystallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser nicht gereinigt.

---

[1] *Saertryk af Overs. over D. K. D. Vidensk. Selsk. Forh.* (Febr. 1896).
[2] *Chemische Abhandlungen* (1889) 1, 33.

Damit wird die Funktion des Mangansesquioxyds, was die Bildung der Alaune anbetrifft, klargelegt, und ist es wahrscheinlich, daſs CHRISTENSEN durch seine experimentelle Geschicklichkeit die Ergebnisse MITSCHERLICH's bestätigen wird. Mit der Anwendung des Cäsiumsulfats (wahrscheinlich auch das Rubidiumsulfat wird gute Dienste leisten) hat man in wenigen Stunden bewiesen, was bei Anwendung von Kalium- und Ammoniumsulfat nicht in Wochen und Monaten möglich war.

Florenz, Pharmazeut. Chem. Laborator. del R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1898.

Referate.

Die Fortschritte der physikalischen Chemie während des Jahres 1897.

Bearbeitet von F. W. Küster.

I. Stöchiometrische Untersuchungen.[1]

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Die schon so oft (siehe die Zusammenstellung von F. W. Küster in *Z. anorg. Chem.* **14**, 251) erörterte Frage über die „**Einheit der Atomgewichte**", oder besser gesagt über die „**Grundlage unserer Atomgewichtszahlen**" ist von K. Seubert (*Z. anorg. Chem.* **13**, 229—232) wieder aufgegriffen worden. Der Autor ist der Ansicht, dafs jetzt das Verhältnis der Atomgewichte H:O genügend genau zu 1:15.88 ermittelt sei, um die Atomgewichtszahlen unter Benutzung dieses Verhältnisses auf Wasserstoff gleich Eins umzurechnen. Hiergegen macht nun F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* **14**, 251—255) geltend, dafs, abgesehen von schon oft dargelegten theoretischen Bedenken, der Vorschlag Seubert's schon aus einem rein praktischen Grunde ganz unannehmbar ist. Denn legen wir für Sauerstoff die Zahl 15.88 fest, so wird dadurch die Zahl für Wasserstoff, welche die Einheit für alle Atomgewichtszahlen sein soll, nicht genau gleich 1.00000, sondern gleich 1.00000 ± 0.00060, denn um so viel ist das grundlegende Verhältnis noch unsicher. Es ist deshalb das ganze auf diese Einheit aufgebaute Zahlensystem um 0.06 % unsicher. Dieses Zahlensystem ist deshalb unbrauchbar, um in ihm unsere Atomgewichtszahlen wiederzugeben, denn viele dieser Zahlen sind genauer bekannt, als es dieses Zahlensystem auszudrücken gestattet. Zu demselben Schlusse kommt denn auch, von anderen Gesichtspunkten aus, B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* **14**, 256—262) in einer sich unmittelbar anschliefsenden Arbeit über „**Die Basis der Atomgewichte**". Auch dieser ausgezeichnete Forscher auf dem Gebiete der Atomgewichtszahlen ist der Ansicht, dafs trotz der klassischen Arbeit Morley's das Verhältnis H:O noch lange

---

[1] Die Anordnung des Stoffes ist die der früheren Jahre, also wesentlich die von W. Ostwald in seinem „Grundrifs der allgemeinen Chemie" befolgte.

nicht genau genug bekannt ist, als dafs seine Wahl als Basis der Atomgewichte gerechtfertigt erschiene. Der Sauerstoff mufs deshalb die direkte Grundlage sein und bleiben. (Vorgreifend kann hier schon folgendes verraten werden: Wie bekannt sein wird, hat die Berl. chem. Ges. eine aus LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT bestehende Kommission eingesetzt, um die Frage, was als Grundlage für die Atomgewichtszahlen dienen solle, einheitlich zu regeln. Diese Kommission hat sich nun einstimmig dafür ausgesprochen, dafs Sauerstoff gleich 16 als Grundlage zu wählen sei!)

Der Mifsbrauch, welchen die Mehrzahl der Chemiker mit den Dezimalstellen bei der Angabe von Analysenresultaten treiben, ist schon oft gegeifselt worden (siehe z. B. F. W. KÜSTER, „Logarithmische Rechentafeln für Chemiker", S. 33. Leipzig, 1894), er nimmt aber nicht ab. Es ist deshalb nur dankenswert, wenn wieder und immer wieder darauf hingewiesen wird, welche Blöfsen sich ein Chemiker durch derartige kritiklose Ausrechnungen giebt. Dies ist neuerdings wieder durch J. F. LIVERSEEGE (*Analyst* 22, 87—89) geschehen, welcher als Beispiele die folgenden „Analysenergebnisse" anführt: „Die Butterprobe enthielt 19.88 % Wasser"; „die Milch erwies sich als durch 11,77 % (!!!) Wasser verfälscht". Zwei Dezimalen, wo die Einer, ja fast die Zehner schon unsicher sind!

Stöchiometrie der Gase.

Nach den Vorstellungen der „**kinetischen Theorie der Gase**" mufs der Druck, den ein Gas auf eine indifferente Wand ausübt, ein anderer sein, als der Druck, welcher auf eine das Gas aufnehmende Wand zustande kommt. M. CANTOR (*Ann. Phys. Chim.* 62, 482—489) hat nun in sinnreicher Weise die Druckdifferenz zu ermitteln gesucht, welche Chlor auf eine indifferente Glas- und auf eine absorbierende Kupferfläche ausübt. Er berechnet hieraus die Geschwindigkeit der reagierenden Gasmoleküle auf rund 70 m, und er erblickt in seinen Resultaten einen experimentellen Nachweis für die Grundvorstellung der kinetischen Theorie.

C. H. BENEDICT (*Journ. Phys. Chem.* 1, 397—402) hat interessante Beobachtungen gemacht, welche auf eine **erhöhte Löslichkeit fester Körper in gewissen Dämpfen** schliefsen lassen. Destilliert man z. B. Äther mit überschüssigem Naphtalin, so erhält man bei der konstanten Temperatur von 62° ein Destillat, das auf 13.06 g Äther 1,181 g Naphtalin enthält. Hieraus berechnete sich in bekannter Weise als Dampfdruck des Naphtalins bei 62° etwa 36 mm, jedenfalls viel zu viel, da Naphtalin bei 79,2° thatsächlich erst 9 mm Druck ausübt. Kampher ergab ähnliche Resultate. (Sollte auch die Dampfdichte der Gemische die normale sein? Ref.) — Ganz ähnliche Beobachtungen teilt J. M. TALMADGE (*Journ. Phys. Chem.* 1, 547—554) über die **Löslichkeit von festen Körpern in Dämpfen** mit. Auch er destillierte Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol mit überschüssigem Naphtalin bei Drucken von 200 bis 750 mm. Die Dampfspannung des Naphtalins über den verschiedenen Lösungen war bei gleichen Temperaturen nicht gleich, sondern am gröfsten über Methylalkohol, dann über Äther, Aceton, und über Äthylalkohol schliefslich am kleinsten. (Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen, die der Referent schon vor Jahren angestellt hat, löst krystallisiertes Naphtalin grofse Mengen von Äther, wodurch natürlich seine Dampfspannung geändert wird. Ähnlich wird sich Naphtalin gegen

Aceton und die Alkohole verhalten, was in Hinblick auf die Beobachtungen von Talmadge zu beachten wäre.) Mit Kampher wurden die nämlichen Versuche angestellt. Hier war die Dampfspannung der Substanz kleiner über der gesättigten Äthylalkohollösung, als über den reinen Krystallen, gröfser aber über den Lösungen in Äther, Aceton und Methylalkohol.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Während man früher wohl ganz allgemein der Ansicht war, dafs „Flüssigkeitsmoleküle" und noch mehr „Krystallmoleküle" kompliziertere, aus mehreren bis vielen chemischen Molekülen zusammengesetzte Gebilde seien, so haben doch alle Bestimmungen der Molekulargröfse von Flüssigkeiten und Krystallen dahin geführt, dafs die Moleküle einer Substanz im allgemeinen in allen drei Aggregatzuständen bezüglich ihrer Gröfse identisch sind. So können wir auch jetzt wieder einer Arbeit Sydney Young's (*Proc. Chem. Soc.* **176**, 59—60) über die **Dampfdrucke, spezifischen Volume und kritischen Konstanten des Normalpentans** entnehmen, dafs die Moleküle dieser Substanz im flüssigen Zustande einfach sind, wie die der Gase.

In seiner fünften Mitteilung über die **Spektrochemie des Stickstoffs** teilt J. W. Brühl (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 373—409) ein sehr umfangreiches Zahlenmaterial mit, auf welches hiermit verwiesen sein mag.

Man nahm bisher an, dafs das **Drehungsvermögen** aktiver Flüssigkeiten von der Temperatur im allgemeinen wenig abhängig sei. Genauere Messungen von Ph. A. Guye und E. Aston (*Compt. rend.* **124**, 194—197) haben nun aber ergeben, dafs fast stets der absolute Wert der Drehung mit steigender Temperatur zurückgeht, nur in einigen Fällen nahm die Drehung mit der Temperatur zu.

So kannte man bisher auch nur einige wenige optisch-aktive Substanzen, welche mit der Temperatur ihr Drehungsvermögen so weitgehend ändern, dafs schliefslich Drehung mit entgegengesetzten Vorzeichen auftritt. Nach Ellen P. Cook (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 294—297) gehört die Asparaginsäure in wässriger Lösung zu diesen Substanzen. Eine etwas übersättigte Lösung ist bei Zimmertemperatur rechtsdrehend, bei Temperatursteigerung wird die Drehung immer kleiner, um bei etwa 75° ganz zu verschwinden und dann in Linksdrehung überzugehen. Die angesäuerten Lösungen der Säure sind stark rechtsdrehend, die Lösungen ihrer Salze aber stark linksdrehend. Das ungespaltene Asparaginsäuremolekül dreht also rechts, das daraus entstandene Anion aber links. Der Einflufs der Temperatur kann jedoch kaum auf Änderuug der Jonisation zurückgeführt werden. Dafs übrigens in Asparaginsäurelösungen komplizierte Verhältnisse vorliegen, ging schon aus früheren Leitfähigkeitsmessungen Walden's hervor.

Wenn auch im allgemeinen über die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und der Konstitution chemischer Verbindungen schon recht vieles gearbeitet worden ist, so ist doch die schwierige Frage nach dem **Einflufs der chemischen Konstitution von Substanzen auf ihr Fluorescenzvermögen** bislang kaum erörtert worden. Aus einem Vortrage, welchen R. Meyer („Festschr. d. Herzogl. Techn. Hochschule Carola-Wilhelmina" [Braunschweig 1897] S. 169—205. *Siehe Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 468—508) auf der diesjährigen Naturforscherversamm-

lung in Braunschweig über dieses Thema hielt, ging denn auch zunächst das hervor, dafs die fraglichen Beziehungen ausserordentlich verwickelte, und deshalb nur sehr schwierig und langsam zu erforschende sind. Nichtsdestoweniger war der Vortragende auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen doch schon zu einer Reihe von wohl begründeten Ergebnissen gelangt, die er wie folgt zusammenfafste:

1. Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Moleküle veranlafst, welche als Fluorophore bezeichnet werden können. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyclische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe.

2. Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein ruft die Fluorescenz noch nicht hervor; es ist vielmehr erforderlich, dafs diese Gruppen zwischen andere, dichtere Atomkomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne, gelagert sind.

3. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert; meist erfährt sie durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküles eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung, event. wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab.

4. Besonders charakteristisch ist der Einflufs der Isomerie. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanz zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollkommen aufgehoben werden kann.

5. Von Einflufs ist ferner das Lösungsmittel: ein und dieselbe Substanz fluoresciert in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann die Ionisierung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

Stöchiometrie der Lösungen.

Im allgemeinen soll die **Löslichkeit eines Gases in Wasser** und **in einer verdünnten wässrigen Lösung** die gleiche sein, vorausgesetzt natürlich, dafs zwischen dem Gase und dem gelösten Stoff keine Wechselwirkung stattfindet. W. Roth (*Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 114—151) hat nun diese Forderung der Theorie geprüft, indem er die Löslichkeit von Stickstoffoxydul in Wasser und in verdünnten wässrigen Lösungen von Harnstoff, Oxalsäure, Natriumchlorid, Phosphorsäure und Glycerin untersuchte. Harnstoff zeigte erst in konzentrierteren Lösungen (10 %) einen kleinen Einflufs (1 %) auf die Löslichkeit des Gases, Glycerin aber verminderte die gelöste Gasmenge. Auch Chlornatrium und Phosphorsäure üben einen starken Einflufs aus, jedoch ist noch nicht erklärt, worauf derselbe zurückzuführen ist.

Bekanntlich ist die direkte Messung des osmotischen Druckes mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden, sodafs nur wenige dort hinzielende Versuche brauchbare Resultate gegeben haben. A. A. Noyes und C. G. Abbot (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 56—77) haben es deshalb unternommen, erstens

theoretisch zu zeigen, wie der wahre osmotische Druck berechnet werden kann und was die Beziehung desselben zu der osmotischen Arbeit ist, und zweitens experimentelle Messungen des Dampfdruckes unter solchen Verhältnissen auszuführen, dafs man daraus die osmotischen Drucke sogar von konzentrierten Lösungen berechnen kann, ohne dabei irgend welche unbewiesenen Annahmen machen zu müssen. Die Autoren kommen zunächst zu dem Resultate, dafs innerhalb der bei den bisherigen Untersuchungen vorhandenen Versuchsfehler Druck und Arbeit einander einfach proportional sind. Die experimentellen Messungen wurden an Lösungen von Naphtalin und Azobenzol in Äther ausgeführt, und zwar wurden nach der dynamischen Methode die Drucke ermittelt, bei welchen derartige Lösungen von 12.9° siedeten. Da sich übrigens Beckmann'sche Thermometer aus verschiedenen Gründen unbrauchbar erwiesen, wurde ein Widerstandsthermometer benutzt. Interessant ist zunächst das folgende Ergebnis: Das Verhältnis zwischen Konzentration und osmotischem Druck ist nur dann sehr nahe konstant, wenn man die Konzentration auf das Volumen der Lösung bezieht, oder aber auf eine bestimmte Gesamtzahl Molekulargewichte. Bezieht man aber die Konzentration auf ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels allein, so erhält man kein konstantes Verhältnis. Bei dem Azobenzol durchweg und bei den stärkeren Naphtalinlösungen stimmen die Druckwerte mit denen eines vollkommenen Gases gleicher Konzentration fast vollständ ig überein. Hierdurch ist die Zulässigkeit der Anwendung der Gasgesetze noch auf ziemlich konzentrierte (bis 27 %!) Lösungen bestätigt.

C. Dieterici (*Ann. Phys. Chem.* 62, 616—643) hat äufserst sorgfältige Messungen über die **Dampfdrucke verdünnter wässriger Lösungen bei 0°** angestellt. Aus allen Beobachtungen, die an Lösungen von Leitern und Nichtleitern angestellt wurden, folgt, dafs im Konzentrationsintervall von normal bis 1/10-normal auch bei Leitern nicht eine mit wachsender Verdünnung zunehmende molekulare Dampfspannungsverminderung beobachtet werden kann, aus welcher auf eine Zunahme der Dissoziation im Sinne der Dissoziationshypothese zu schliefsen wäre, sondern gerade die entgegengesetzte Erscheinung.

Daraus folgt, dafs im angegebenen Konzentrationsbereiche die Dissoziation, welche wir zur Erklärung der elektrolytischen Leitung annehmen, für die Dampfspannungsverminderung nicht in gleicher Weise bestimmend ist, oder dafs sich noch andere Einflüsse geltend machen, welche aus der erwarteten Zunahme eine Abnahme machen.

So zeigen denn auch die an Rohrzucker, Dextrose und Harnstoff erhaltenen Resultate durchgängig eine Abnahme der molekularen Dampfspannungsverminderungen mit abnehmender Konzentration. Den gleichen Verlauf zeigen auch die Gefrierpunktsbeobachtungen von Ponsot und Loomis.

Für die Kryoskopie von Wichtigkeit sind zwei Arbeiten F. M. Raoult's (*Compt. rend.* 124, 851—854 und 885—889) „**Einzelheiten zu der bei genauen kryoskopischen Untersuchungen befolgten Methode**“ und „**Einfluss der Überschmelzung auf den Erstarrungspunkt der Lösungen von Chlornatrium und von Alkohol**“. In Bezug auf diese Einzelheiten mufs auf die Originale verwiesen werden.

Bei Studien über die **Molekulardepression von Gemischen zweier Nichtelektrolyte** hat M. Wildermann (*Journ. Chem. Soc. London* 71, 743—755) gefunden, dafs für wässrige Lösungen von Harnstoff + Resorcin, Harnstoff + Rohrzucker, Harn-

stoff + Dextrose und Harnstoff + Alkohol die gemeinsam hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung gleich ist der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen, welche die Komponenten für sich allein hervorbringen würden.

Schmilzt man Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, so scheidet sich etwas des wasserärmeren Salzes $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ab, und die zurückbleibende Flüssigkeit zeigt die Zusammensetzung $MgCl_2 + 6.18H_2O$ und den Schmelzpunkt 116.67°. Der Erstarrungspunkt dieser Flüssigkeit wird nun durch Zusatz löslicher anderer Substanzen heruntergedrückt, wie J. H. van't Hoff und H. M. Dawson (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 598—608) in einer Arbeit „**Die Schmelzpunkterniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern**" gezeigt haben. Harnstoff ergab die molekulare Erniedrigung 75,1; Glycerin 76,5; Chlorkalium 76; Chlornatrium 78 und 79; Magnesiumsulfat 63 und 68; Kaliumsulfat 270 und 276; Kainit 133 und 138; Magnesiumbromid 25.5 und 21.5. Harnstoff, Glycerin, Chlorkalium und Chlornatrium geben also die normale Gefrierpunktserniedrigung (76), die beiden Alkalichloride werden demnach vollständig an der Ionenbildung verhindert, was ja in Hinblick auf den schon grofsen Gehalt der Lösung an Chlorionen nicht überraschend ist. Die durch Magnesiumsulfat veranlafste Erniedrigung ist zu klein. Es hängt das vielleicht damit zusammen, dafs das Magnesiumsulfat allmählich als Kiserit abgeschieden wird, bis die Erniedrigung ganz verschwindet. Kaliumsulfat zeigt eine dreifach zu grofse Erniedrigung, entweder weil es in seine 3 Ionen zerfallen ist, $K_2SO_4 = 2K^{\cdot} + SO_4''$, oder, weil es sich mit Magnesiumchlorid umsetzt $K_2SO_4 + MgCl_2 = 2KCl + MgSO_4$. Die Versuche sprechen mehr für die erste Annahme (?). Kainit wirkt als Summe seiner Komponenten KCl und $MgSO_4$. Dafs Magnesiumbromid eine so anormal kleine Erniedrigung giebt, dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs es mit dem Magnesiumchlorid eine isomorphe Mischung giebt.

In Hinblick auf gewisse Bemühungen, aus den Volumenverhältnissen von Lösungen auf die Molekulargewichte der gelösten Substanzen zu schliefsen, ist eine Arbeit von H. Schiff und U. Monsacchi (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 277—296) von besonderem Interesse, welche untersucht haben, ob sich die bekannte Lösungsausdehnung des Chlorammoniums auch bei anderen Ammoniumsalzen wiederfindet. Beim Ammoniumnitrat wurde für alle Konzentrationen eine Ausdehnung beim Lösen in Wasser gefunden, und zwar betrug für 100 ccm Lösung die Ausdehnung bei einem Salzgehalt von 63% 4.0152 ccm; bei 42% 2.0741 ccm; bei 28% 0.9154 ccm; bei 21% 0.5625 ccm; bei 14% 0.2569 ccm; bei 7% 0.1193 ccm und bei 4% 0.1790 ccm. Die Dilatation geht also bei steigendem Salzgehalt der Lösung augenscheinlich durch ein Minimum. Zur Erklärung für das Vorhandensein der Dilatation glaubten die Verf. die Möglichkeit des Vorhandenseins hydrolytischer Spaltung in Erwägung ziehen zu dürfen, jedoch gab Zusatz von Salpetersäure keine Verminderung, sondern umgekehrt eine sehr starke Vergröfserung der Dilatation. Dafs eine merkliche Hydrolyse von Ammoniumnitrat in wässriger Lösung nicht angenommen werden darf, geht doch übrigens wohl schon aus der Reaktion derartiger Lösungen zur Genüge hervor. Weiter zeigte sich auch, dafs durch Zusatz von Kaliumnitrat oder Chlorammonium die Dilatation des Ammoniumnitrats sehr beträchtlich vergröfsert wird. Berechnet man nun die Volumen dieser gemischten Lösungen unter der Annahme, dafs das Ammoniumnitrat mit einem Teile des Wassers zunächst eine nahezu gesättigte Lösung bildet, während sich die andere

Substanz in dem Reste des Wassers löst, und dafs sich die beiden so erhaltenen Lösungen ohne Volumenänderung mischen, so erhält man eine immerhin auffällige Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment. Jedoch betrachten die Verf. diese Annahme, die auch dem Referenten sehr unsympathisch ist, noch als unerwiesen. Fruchtbarer wäre es wohl gewesen, bei den Erörterungen die Thatsache zu berücksichtigen, dafs sowohl Ammoniumchlorid wie auch Salpeter und Salpetersäure die Ionenspaltung des Ammoniumnitrats beeinflussen und auch selbst von diesem beeinflufst werden.

Die einander chemisch so nahe stehenden Salze Chlorammonium, Bromammonium und Jodammonium verhalten sich recht verschieden, indem ersteres eine starke Dilatation zeigt, die weit rascher anwächst, als die Konzentration, während das zweite eine schwache, der Konzentration nahe proportionale Ausdehnung beobachten läfst, das dritte aber sich unter Kontraktion löst. Das dem Chlorammonium nahe stehende salzsaure Hydroxylamin löst sich in viel Wasser unter Kontraktion, in wenig Wasser aber unter Dilatation. Beim Lösen von salzsaurem Hydrazin findet immer Kontraktion statt. Ammoniumnitrat wird von Methylalkohol und Jodammonium von Äthylalkohol unter Kontraktion aufgenommen. Natriumthiosulfat löst sich in Wasser anfangs unter Kontraktion, die bei 40 % ihr Maximum erreicht, um bei 78 % in Dilatation überzugehen.

Neue Stützen für die Theorie der Ionenspaltung bringt eine Arbeit von A. Kanitz (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 336—337) **„Über die innere Reibung von Salzlösungen und ihren Gemischen“** bei. Denn während sich allgemein die Reibung gemischter Salzlösungen als geometrisches Mittel der Reibungen der unvermischten Lösungen ergab, zeigten sich da die Abweichungen, wo wir auch aus anderen Gründen annehmen, dafs beim Mischen der Lösungen entweder Änderung des Ionisationsgrades oder Bildung komplexer Moleküle erfolgt.

D. Dijken (*Zeitschr. phys. Chem.* 24, 81—113) hat mit Hülfe einer sehr genauen Methode das **Brechungsvermögen äufserst verdünnter Salzlösungen** bestimmt und daraus die **Molekularrefraktion und Dispersion unter Berücksichtigung der Ionenspaltung** berechnet. Die Molekularrefraktion ergab sich angenähert als additive Gröfse, indem bei den Salzen des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Zinks die Differenz für die äquivalenten Lösungen der Sulfate und Chloride nahe gleich war, und dasselbe war umgekehrt bei den Zink- und Kaliumsalzen der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure der Fall. Der Vergleich der Dispersionen hingegen ergab die analogen Regelmäfsigkeiten nicht.

J. H. Gladstone und W. Hibbert (*Journ. Chem. Soc. London* 71, 822—833) haben ihre Untersuchungen über die **Molekularrefraktion gelöster Salze und Säuren** weiter fortgesetzt. Resultate von besonderer Wichtigkeit haben sich hierbei nicht ergeben.

Schon im vorigen Jahre konnte auf einige Arbeiten hingewiesen werden, welche ein erfreuliches Zeichen dafür waren, dafs die Physiologen mit bestem Erfolge bemüht sind, die Errungenschaften der neueren physikalischen Chemie zur Lösung ihrer speziellen Probleme heranzuziehen (*Z. anorg. Chem.* 15, 343). Auch in diesem Jahre können wieder einige derartige Arbeiten genannt werden, wobei natürlich auf Vollständigkeit auch nicht annähernd Anspruch gemacht werden kann, da die hierher gehörende Litteratur dem Referenten ja nur

gelegentlich und mehr zufällig zu Gesicht kommt. So hat St. Bugarszky (*Archiv f. d. ges. Physiologie*, 68, 389—407) mit bestem Erfolge versucht, die elektrische Leitfähigkeit zur Beurteilung der molekularen Konzentrationsverhältnisse des normalen menschlichen Harnes heranzuziehen, worüber er in einer Arbeit „**Beiträge zu den molekularen Konzentrationsverhältnissen physiologischer Flüssigkeiten**" ausführlich berichtet. Auch **Untersuchungen über die molekularen Konzentrationsverhältnisse des Blutserums** hat St. Bugarszky zusammen mit F. Tangl (*Centralbl. Phys.* 1897, Heft 9) ausgeführt, und dieselben Autoren geben ferner eine auf Leitfähigkeitsmessungen gegründete **Methode zur Bestimmung des relativen Volums der Blutkörperchen und des Plasmas** an (*Centralbl. Phys.* 1897, Heft 9).

Die wertvolle Untersuchung von Th. Paul und W. Krönig „**Über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien**", über welche im vorigen Jahre berichtet wurde (*Z. anorg. Chem.* 15, 343), hat noch eine Ergänzung gefunden; denn jetzt haben sich nun auch noch Scheurlen und Spiro (*Münchener med. Wochenschr.* 44, 81—84) nicht nur mit demselben Gegenstande vom nämlichen Standpunkte aus, sondern teilweise sogar mit ganz denselben Chemikalien beschäftigt. Ihre Resultate sind denn auch in allen wesentlichen Punkten ganz genau dieselben, wie die der erstgenannten Forscher. Hierher gehört auch eine Untersuchung E. Overton's (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 189—209) „**Über die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie** (mit besonderer Berücksichtigung der Ammoniake und Alkaloïde)." Im Organismus kommt es sehr häufig vor, dafs gelöste Stoffe gegen das Konzentrationsgefälle in Gewebe übergehen, so dafs es sich hier nicht um reine Diffusion oder Osmose handeln kann. Es wäre möglich, dafs die Zellwände gewisse Stoffe dem osmotischen Drucke entgegen transportieren können, es wäre aber auch möglich, dafs das Protoplasma gewisser Zellen diese Stoffe chemisch bindet, die in anderen Stellen nicht gebunden werden, so dafs nur scheinbar ein Transport gegen den osmotischen Druck zu stande käme. Um in diese wichtigen und grundlegenden Verhältnisse einen Einblick zu erlangen, hat der Verf. zunächst viele Stoffe auf ihre Fähigkeit hin untersucht, in Protoplasma einzudringen. Der zu prüfende Stoff wurde in eine Lösung gebracht, die mit der zu benutzenden Zelle isosmotisch war. War der Protoplasmaschlauch für die fragliche Substanz durchlässig, so trat nichts Besonderes ein, war er undurchlässig, so erfolgte sofort Plasmolyse, d. h. Loslösung des Protoplasmas von der Zellwand (Pringsheim, De Vries). Eine weitere Methode wurde noch zur Kontrolle angewendet. Es zeigte sich übrigens eine weitgehende Übereinstimmung im osmotischen Verhalten der verschiedensten Pflanzen- und Tierzellen. Weitgehend ionisierte Substanzen dringen nicht merklich in das Protoplasma ein, und bei wenig ionisierten organischen Substanzen zeigt sich ein bedeutender Einflufs besonderer Gruppen. So verhindert z. B. die Amidosäuregruppe sehr bedeutend das Eindringen in das Protoplasma (vermutlich weil diese Gruppe sehr weitgehend durch „innere Salzbildung" zur Bildung elektrisch geladener Moleküle Veranlassung giebt, die allerdings nicht „Ionen" sind; vgl. F. W. Küster, *Z. anorg. Chem.* 13, 127 ff.). Die folgenden Gruppen wirken abnehmend verhindernd: Carboxyl, Säureamid, alkoholisches Hydroxyl, Aldehyd. Sehr wenig behindern die Gruppen Keto, Dialkyloxyd, Nitril, Lacton. Halogene und Estergruppen üben gar keinen Einflufs aus, während die nicht merklich ionisierten Säuren, wie Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Borsäure rasch in

das Protoplasma eindringen. Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine dringen rasch ein, nicht aber deren Salze, die stark ionisiert sind. Werden die Salze hydrolysiert, so können die Amine natürlich wieder eindringen. Die quaternären Stickstoffbasen und ihre Salze dringen gar nicht ein, was ja zu erwarten war, da diese Substanzen stark ionisiert sind. Pyridin, Piperidin, Chinolin, Coniin, Nikotin, Spartein, Caffeïn und deren Salze verhalten sich ganz wie Ammoniak und dessen Salze. — Bezüglich anderer Einzelheiten und der für den Mediziner äufserst wichtigen Schlüsse, die aus den Beobachtungen zu ziehen sind, mufs auf das Original verwiesen werden.

Stöchiometrie krystallisierter Körper.

Hier ist zuerst eine Arbeit G. Tammann's (*Ann. Phys. Chem.* **62**, 280—299) **„Über die Grenzen des festen Zustandes"** zu erwähnen, auf welche später zurückzukommen sein wird.

Ganz allgemein verbreitet war früher die Annahme, dafs die „Bausteine des Krystalles", die „Krystallmoleküle", verhältnismäfsig recht komplizierte Gebilde seien, jedenfalls viel komplizierter, als die Gasmoleküle. Aber die Zahl der Forscher wird immer gröfser, welche, nicht an der Hand vager Spekulationen, sondern gestützt auf exakte Untersuchungen, zu dem Resultate gelangen, dafs sich die **Moleküle der Krystalle bezüglich ihrer Gröfse in der Regel nicht von den Molekülen der Gase und Flüssigkeiten unterscheiden** (vgl. F. W. Küster, *Z. anorg. Chem.* 12, 307 u. 320 und G. Linck 15, 347). Einen sehr wertvollen Schritt in dieser Richtung bedeutet R. Schenck's Arbeit **Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten.** (Habilitationsschrift [Marburg a. L. 1897] und „Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle". 25 Seiten.) Die flüssigen Krystalle zeigen einen Umwandlungspunkt, welcher ganz dem Schmelzpunkt der festen Krystalle entspricht. Bei diesem Umwandlungspunkte verschwindet die Doppelbrechung und meist tritt hier auch eine plötzliche, nicht unbeträchtliche Dichteänderung ein.

	p-Azoxy-anisol	p-Azoxy-phenetol	Cholesteryl-benzoat
Umwandlungspunkte	135.5°	165.2°	178°
Dichte der anisotropen Flüssigkeit beim Umwandlungspunkt	1.1502	1.0703	0.9442
Dichte der isotropen Flüssigkeit beim Umwandlungspunkt	1.1452	1.0585	0.9442

Ebenso wie die Erstarrungstemperatur fester Krystalle heruntergedrückt wird durch Zusatz fremder Stoffe, so wird auch hier der Umwandlungspunkt der flüssigen Krystalle erniedrigt, und zwar relativ sehr beträchtlich. Die molekulare Umwandlungspunkterniedrigung, welche eintreten würde, wenn 1 Mol. Fremdkörper auf 100 g des flüssigen Krystalles käme, würde z. B. für p-Azoxyanisol 763.9° betragen, so dafs die Messung der Umwandlungspunkterniedrigung eine sehr empfindliche Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe ist. Aus der kapillaren Steighöhe der Flüssig-

keiten konnte nach RAMSAY und SCHIELDS abgeleitet werden, dafs bei den beiden *p*-Azoxyverbindungen die Moleküle der Krystalle dieselben sind, wie die der isotropen Flüssigkeiten, während dies beim Cholesterylbenzoat nicht der Fall ist.

Auch F. W. KÜSTER hat seine **Molekulargewichtsbestimmungen an festen Lösungen** (*Z. anorg. Chem.* 12, 307) durch W. WÜRFEL (Inaug.-Dissertat. [Marburg 1896], 90 Seiten) weiter fortsetzen lassen. In einer sehr umfangreichen Arbeit „**Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an krystallisierten Substanzen**" teilt der Verf. seine eingehenden Versuche mit den folgenden Substanzpaaren mit: 1. p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol; 2. s-Trichlorphenol und s-Tribromphenol; 3. Naphtalin-β-Naphtol. Die Versuche und die Berechnung dieser wurde ganz in der Weise durchgeführt, wie es KÜSTER in der oben citierten Arbeit gethan hat. Auf die Einzelheiten der Arbeit braucht deshalb hier nicht näher eingegangen zu werden. Das Resultat des Autors ist, dafs die Krystallmoleküle der geprüften Verbindungen sehr einfache Gebilde sind, indem sie nur dieselbe, respektive die doppelte Gröfse besitzen, wie die fraglichen Gasmoleküle, die mit den chemischen identisch sind.

H. VATER (*Zeitschr. Krystallogr.* 21, 433—490; 22, 209—228; 24, 366 bis 404; 27, 477—504) hat eine ganze Reihe sehr interessanter Untersuchungen „**Über den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats**" veröffentlicht, auf welche hier leider als zu weit abseits liegend nicht näher eingegangen werden kann. Nur die Ansichten, welche sich der Verf. gelegentlich dieser Forschungen über das Wesen der „Krystalliten" bildete (*Zeitschr. Krystallogr.* 27, 505—512), sollen hier kurz wiedergegeben werden. Hiernach sind Krystalliten niemals chemisch homogen, sondern stets Molekulargemische verschiedener Substanzen, während chemisch homogene, starre Substanzen entweder amorph oder (allermeist) krystallisiert sind. Die starren Molekulargemische sind je nach ihrem Bestande und den Umständen ihrer Bildung amorph oder annäherungsweise krystallinisch oder krystallitisch. Die Krystalliten sind starre Molekulargemische von zwei oder mehr Substanzen und erlangen durch die Krystallisationskräfte der letzteren mehr oder minder regelmäfsige Molekularanordnungen und somit bei freier Entwickelung auch ebensolche Formen. Die Molekularanordnungen und Formen der Krystalliten weichen jedoch wegen der Ungleichheit der Krystallisationskräfte der verschiedenen sich mischenden Substanzen von den entsprechenden Eigenschaften der aus gleichartigen Molekülen bezw. Molekulargruppen aufgebauten Krystalle ab. Insbesondere treten an die Stelle der Molekularebenen der Krystalle bei den Krystalliten gekrümmte Flächen.

Einen interessanten kleinen Versuch, welcher zeigt, dafs eine Substanz im überschmolzenen Zustande einen gröfseren Dampfdruck besitzt, als bei gleicher Temperatur in krystallisierter Form, beschrieb O. GOLDSCHMIDT (*Zeitschr. Krystallogr.* 28, 169—173). Bringt man dicht neben einander auf ein Deckglas zwei überschmolzene Tröpfchen Furfuraldoxim, von denen man den einen durch Berührung zur Krystallisation bringt, so beobachtet man, dafs aus dem erstarrten Tropfen nach dem noch flüssigen hinüber allmählich Nadeln herauswachsen, die letzteren schliefslich berühren und zum Erstarren bringen. Die Deutung liegt auf der Hand. Der Dampf um den flüssigen Tropfen ist eben

so konzentriert, dafs er in Bezug auf die feste Phase übersättigt ist, und deshalb mufs an dieser Abscheidung erfolgen; gerade wie in Lösung ölig abgeschiedene Tropfen von wachsenden Krystallen aufgefressen werden.

Wie bekannt, wird in übersättigten Lösungen oder unterkühlten Schmelzen Krystallisation eingeleitet, wenn zu dem System ein wenig von der Substanz in krystallisierter Form gebracht wird, in Bezug auf welche dasselbe übersättigt oder unterkühlt ist. Hierbei kann die Substanz selbst auch durch eine andere, mit ihr isomorphe ersetzt werden. W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 289 bis 330) hat nun sehr zahlreiche Versuche angestellt, um die kleinsten Mengen der Krystallkeime kennen zu lernen, durch welche die Krystallisation noch eingeleitet wird. In einer Arbeit: „**Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper.**" 1. Abhandlung: **Übersättigung und Überkaltung**, teilt der Verf. seine bisherigen Resultate mit. Er stellte sich zunächst von verschiedenen Substanzen Verreibungen mit Quarzpulver her nach Art der homöopathischen Mischungen, also nach Zehnerpotenzen fortschreitende Verdünnungen D1; D2; D3 u. s. w. Für Salol erwies sich z. B. 0.1 mg des Pulvers D3, das sind etwa 10^{-7} g, noch wirksam, während dieselbe Menge D4, d. h. 10^{-8} g, nicht mehr die Krystallisation der überschmolzenen Substanz einzuleiten vermochte. Dies gilt jedoch nur für ältere Mischungen, denn frisch hergestellt war D4 und D5 immer, D5 oft noch wirksam. Mit dem so hochgradig verdünnten Salol geht also augenscheinlich eine Veränderung vor sich, die darin bestehen dürfte, dafs die anfangs vorhandenen und noch wirksamen Krystallkeimchen als solche verschwinden, während die Substanz „als Dampf" oder sonst wie an der Oberfläche des Quarzpulvers adsorbiert wird. Das Salol verliert so seine Krystallstruktur und kann deshalb natürlich nicht mehr als „Krystallkeim" wirken. Dieser Auffassung entsprechend können denn auch nicht flüchtige krystallisierte Substanzen in viel weiter gehender Weise zerteilt werden, ohne ihre Wirksamkeit einzubüfsen, während andere flüchtige Stoffe sich wie Salol verhalten.

Nach Ansicht des Verf. giebt es unterhalb des Schmelz- resp. Sättigungspunktes eine **Temperaturzone, innerhalb deren die Krystallisation nur durch einen Krystallkeim eingeleitet werden kann**, und nur **unterhalb** dieser Zone können Krystalle auch durch Generatio spontanea entstehen. Diese Zone ist z. B. für das bei 42° schmelzende Phenol die Temperatur von 24—42° (nach Versuchen von Moore (*Jahrb. Chem.* **1893**, 26f.). Geschmolzenes Phenol ist unterhalb 24° labil, von 24—42° metastabil, über 42° stabil. Wenn eine Substanz aus einem Zustande in einen stabileren übergeht, so sucht sie nicht notwendig gleich den stabilsten auf, sondern zunächst eine etwa dazwischen liegende mittlere Stabilität, der mit kleinerem Verlust an freier Energie erreicht werden kann. — Auf weitere Einzelheiten der äufserst lesenswerten und anregenden Arbeit kann hier leider aus Mangel an Platz nicht eingegangen werden.

Trägt man die prozentische Zusammensetzung von Gemischen solcher Substanzen, die mit einander eine Verbindung zu bilden vermögen, als Abscissen, die Schmelztemperaturen als Ordinaten ein, so zeigt die so entstehende Kurve, wie Le Chatelier (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 557—560) in einer Arbeit „**Über einige Eigentümlichkeiten der Löslichkeitskurven**" gezeigt hat, ein Maximum, das nur dann auf der Ordinate der fraglichen Verbindung liegt, wenn letztere in der flüssigen Phase gänzlich undissoziiert vorhanden ist. Zur Untersuchung gelangten Gemische von Kaliumkarbonat mit Lithiumkarbonat und von Kupfer

mit Aluminium, mit Zinn und mit Antimon. Nur bei dem Salzgemisch entsprach ein Maximum der Schmelztemperaturen der Verbindung $KLiCO_3$, welche demnach auch im Schmelzflufs undissoziiert besteht.

In einer weiteren, hierher gehörenden, sehr interessanten Arbeit **„Über einige Löslichkeitsanomalien“** berichtet H. Le Chatelier (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 250—252. *Compt. rend.* 123, 746—749) über die **Erstarrungstemperaturen**, welche Gemische von Natriumsulfat mit anderen Sulfaten ($BaSO_4$; $PbSO_4$; $CaSO_4$; $MgSO_4$ und $CdSO_4$) zeigen. Die Resultate, in Bezug auf deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, sind graphisch dargestellt, so dafs sie mit einem Blicke übersehen werden können. Der Autor schliefst aus den Anomalien der Kurven, dafs Natriumsulfat mit einigen seiner Doppelsalze isomorph sei, d. h. mit ihnen in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammenkrystallisiere. Dem Referenten scheint die einfachere Annahme zur Erklärung der vorliegenden Anomalien ausreichend, dafs die zugesetzten Salze selbst in begrenztem Mafse in den molekularen Bau des Natriumsulfatkrystalles eintreten können. Beim Natriumbleisulfatgemenge entspricht ein kleiner Zweig dem „Doppelsalz“ $PbSO_4.2Na_2SO_4$, und deutlicher ausgeprägte Zweige beweisen das Auftreten der Doppelsalze $Na_2SO_4.2MgSO_4$ und $Na_2SO_4.2CdSO_4$. Die vorliegende Arbeit dürfte auch für Mineralogen und Geologen von grofsem Interesse sein.

C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 176, 60—62) haben wieder (*Jahrb. Chem.* 1, 26—27 und 4, 25) eine ganze Reihe von Metallmischungen in Bezug auf ihre Erstarrungstemperaturen untersucht. Viele der Mischungsreihen ergaben kontinuierlich verlaufende Schmelzpunktskurven, bei anderen deuteten horizontale Teile der Kurven auf Schichtenbildung hin u. dergl. Alle Beobachtungen deuten wieder darauf hin, dass sich die Legierungen wie alle anderen Mischungen resp. Lösungen verhalten, dafs es also ganz ungerechtfertigt ist, in den Legierungen immer etwas Besonderes zu sehen. — Eine Arbeit von G. Charpy (*Compt. rend.* 124, 957—958) **„Über die Konstitution der Metallegierungen“** führt zu denselben Resultaten. Die „eutektischen Legierungen“ entsprechen den Kryohydraten, bestimmte krystallisierte „Verbindungen“ kommen gerade so gut vor, wie die „Verbindungen“ von Salzen mit Krystallwasser, und isomorphe Mischungen sind schliefslich ebenfalls sehr häufig. In voller Übereinstimmung hiermit sind die Beobachtungen, welche C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 179, 105—107) machten, als sie dünne Platten **fester Legierungen mit Röntgenstrahlen photographierten.** Solche Legierungen, die sich beim Erstarren entmischen und deren Entmischungsprodukte für X-Strahlen genügend verschiedene Durchlässigkeit haben, geben Photographien, auf welchen die verschieden zusammengesetzten Gemengteile der Legierung, oft schön krystallisiert, deutlich zu erkennen sind. In Legierungen mit 3 % Gold und 97 % Natrium sind grofse, wohl ausgebildete Natriumkrystalle vorhanden, getrennt durch dunklere Partien. Bei 10 % Gold sind die Na-Krystalle kleiner und an Masse zurücktretend. Die eutektische Legierung (= Kryohydrat) erscheint homogen, weil die Krystalle beider Metalle zu klein sind, in noch goldreicheren Legierungen aber findet man die zuerst ausgeschiedenen Goldkrystalle als Netzwerk dunkler Nadeln wieder, eingebettet in die scheinbar homogene eutektische Legierung: so bieten die festen Legierungen in allem das Bild vollständig erstarrter Salzlösungen. — Weiter schliefsen sich hier einige Arbeiten F. Osmond's (*Compt. rend.* 124, 1094—1097 und 1234—1237) **„Über die Legierungen der Silber-**

Kupfergruppe“ bestätigend an, der Silber-Kupferlegierungen mikroskopisch untersuchte und fand, dass alle derartigen Legierungen aus weiſsen Ag- resp. roten Cu-Krystalliten bestehen, die in das eutektische Gemisch eingebettet sind.

L. C. de Coppet (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 239—240) hat die **Gefrierpunkte und die Zusammensetzung folgender Kryohydrate** bestimmt:

	t	Teile Salz auf 100 Wasser		*t*	Teile Salz auf 100 Wasser
KCl	−11.1	24.6	$Na_2SO_4.10H_2O$	− 1.2	4.0
NaCl	−21.85	29.6	$Na_2SO_4.7H_2O$	− 3.55	14.5
NH_4Cl	−15.8	22.9	$Na_2CO_3.10H_2O$	− 2.1	5.3
$SrCl_2$	−18.7	—	KNO_3	− 2.85	10.7
$BaCl_2.2H_2O$	− 7.85	25.1	$NaNO_3$	−18.5	58.5
$ZnSO_4.7H_2O$	− 6.55	7.3	NH_4NO_3	−17.35	70.0
$CuSO_4.5H_2O$	− 1.6	13.5	$Ba(NO_3)_2$	− 0.7	4.5
$(NH_4)_2.SO_4$	−19.05	62.2	$Sr(NO_3)_2$	− 5.75	32.4
K_2CrO_4	−11.3	57.7	$Ca(NO_3)_2$	− 2.7	35.2

Man wird derartige Kryohydrate unter Umständen gut zur Herstellung bestimmter Temperaturen unter 0° benutzen können.

In einer Arbeit „**Über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle**“ wies V. v. Lang (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 218—224) nach, daſs die von ihm aufgestellte Ableitung der Krystallsysteme auch zur Ableitung der jetzt üblichen 32 Abteilungen dienen kann. Seine Ableitung liefert auſserdem noch ein zweckmäſsiges Klassifikationsprinzip.

Wie in einem früheren Bande dieser Zeitschrift berichtet wurde (*Z. anorg. Chem.* 15, 348 f.), hat zwischen P. Walden und H. Traube ein Meinungsaustausch darüber stattgefunden, ob die Krystalle optisch aktiver Substanzen stets hemiëdrisch seien, oder nicht. Walden bestritt die Regelmäſsigkeit der Hemiëdrie, und er nennt jetzt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 98—103) eine ganze Reihe von Substanzen, die seine Ansicht stützen. Jedoch meint H. Traube (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 288), daſs diese Substanzen nicht vollständig genug krystallographisch untersucht seien. Es ist übrigens nicht recht einzusehen, warum optische Aktivität notwendig mit Hemiëdrie verbunden sein sollte, da doch geometrische Eigenschaften der Moleküle nicht notwendig mit der Symmetrie des Krystalles verknüpft erscheinen.

A. E. Tutton (*Journ. chem. Soc. London* 71, 846—920) hat seine ausführlichen „**Studien über den Zusammenhang zwischen dem krystallographischen Charakter isomorpher Salze und ihrer chemischen Zusammensetzung**“ weiter fortgesetzt (*Z. anorg. Chem.* 15, 347 f.). Bezüglich der zum Teil recht interessanten Resultate muſs auf die sehr umfangreiche Arbeit selbst verwiesen werden.

Wie erinnerlich sein wird, waren Ambronn und Le Blanc auf Grund einiger Beobachtungen zu einer höchst merkwürdigen Auffassung bezüglich der **Natur der isomorphen Mischkrystalle** gelangt (*Z. anorg. Chem.* 12, 314). F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* 12, 314) und R. Brauns (*Jahrb. Mineral.* 1896) wiesen jedoch darauf hin, daſs die von jenen Autoren gemachten Beobachtungen auch ganz ungezwungen mit der alten, wohlgestützten Auffassung über das Wesen

der isomorphen Mischungen in Einklang zu bringen sind, während der Auffassung der Autoren die gewichtigsten Bedenken entgegenstehen. H. Ambronn und M. Le Blanc (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 121—131) haben nun diese Frage noch weiter untersucht. Aus ihrer diesbezüglichen Publikation **„Einige Beiträge zur Kenntnis isomorpher Mischkrystalle“** geht zunächst hervor, dafs durch ihre eigenen neueren Beobachtungen die wesentlichen Stützen ihrer früheren Auffassung beseitigt sind. Wir werden deshalb die isomorphen Mischkrystalle nach wie vor als durch molekulare Durchdringung zu stande gekommen zu betrachten haben.

In einer Arbeit **„Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen“** macht W. Stortenbecker (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 60—71) interessante Mitteilungen über die Krystallbildung aus gemischten Zink- und Kupfersulfatlösungen. Es können drei verschiedene Arten stabiler Mischkrystalle auftreten, nämlich 1. rhombische Krystalle mit 7 Mol. Krystallwasser und 0—1.97 Molekularprozenten Kupfersulfat aus Lösungen mit 0—8.36 Molekularprozenten Kupfersulfat, 2. monokline Krystalle mit 7 Mol. Krystallwasser und 14.9—31.9 M.-P. $CuSO_4$ aus Lösungen mit 8.36—21.5 M.-P. $CuSO_4$, und 3. trikline Krystalle mit 5 Mol. Krystallwasser und 82.8—100 M.-P. $CuSO_4$ aus Lösungen von 21.5—100 M.-P. $CuSO_4$. Alle Angaben älterer Autoren über Bildung von „Verbindungen“ nach molekularen Verhältnissen sind falsch, wie denn überhaupt allen derartigen Angaben von vornherein das gröfste Mifstrauen entgegen zu bringen ist. Nach Entwickelungen von Bakhuis-Roozeboom (*Jahrb. Chem.* 1891, 39 ff.) können Lösungen, welche mit zwei Endgliedern derartiger Mischungsreihen im Gleichgewicht stehen, sich beim isothermen Eindampfen verschieden verhalten, je nachdem ob die Lösung in Bezug auf einen Bestandteil zwischen diesen Endgliedern liegt oder nicht. Im ersteren Falle trocknet die Lösung zu einem Gemisch dieser beiden Endglieder ein, im zweiten Falle aber wird im Verlaufe des Eintrocknens eines dieser Endglieder auf Kosten des anderen aufgezehrt. Diese Entwickelungen Roozebooms hat der Autor vollständig bestätigt gefunden.

Die Frage bezüglich des Zusammenhanges des **optischen Drehungsvermögens von Krystallen mit dem Drehvermögen der Körper im nichtkrystallisierten Zustande** ist von H. Traube (*Jahrb. Mineral.* 10 [Beilageband], 788—800) eingehend studiert worden. Der Autor fafst seine Resultate folgendermafsen zusammen: 1. Das molekulare Drehungsvermögen kann in Krystallen unter Umständen unverändert bleiben (z. B. beim Patchoulicampher und beim Laurineencampher). 2. Das Drehungsvermögen kann in Krystallen an Stärke zunehmen. 3. Zwischen dem Sinn des Drehungsvermögens im krystallisierten und amorphen Zustande besteht ein Zusammenhang nur in der Art, dafs aus einer in Lösung aktiven Substanz immer nur Krystalle einer Drehungsrichtung entstehen können. Der Sinn der Drehung braucht nicht erhalten zu bleiben (Rubidiumtartrat, Cäsiumtartrat). Dafs das Drehungsvermögen in Krystallen dem molekularen gegenüber häufig zunimmt, kann seinen Grund nur darin haben, dafs in ersterem Falle zu der molekularen Drehung noch ein durch den Aufbau der Krystallmoleküle bewirktes Drehungsvermögen tritt, welches von dem molekularen völlig unabhängig ist. Die Zirkularpolarisation der Krystalle stellt die Summe der molekularen und der von dieser unabhängigen Krystalldrehung dar.

Nach Landolt's Beobachtungen (*Z. anorg. Chem.* 15, 349) scheidet das nur in krystallisierter Form optisch aktive Natriumchlorat aus wässeriger Lösung gleiche Mengen rechts- und linksdrehender Krystalle ab, wie das von vorn-

herein zu erwarten ist. Sehr interessant ist nun der **Einflufs optisch aktiver Lösungsgenossen**, indem dieselben nach Angaben von W. J. Pope und F. S. Kipping (*Chem. News.* 75, 45—46) begünstigend auf die Abscheidung von Krystallen einer bestimmten Drehungsrichtung wirken. So sind die Natriumchloratkrystalle aus 5 $^0/_0$igen Lösungen von Dextrose und Mannit vorherrschend linksdrehend, während unter denen aus 5 $^0/_0$iger Isodulcitlösung mehr rechtsdrehende Individuen sind. Diese an sich schon sehr interessanten Beobachtungen gewinnen vielleicht noch praktische Bedeutung bezüglich der Trennung „racemischer Verbindungen“ und des Nachweises wegen intramolekularer Kompensation nicht hervortretender assymetrischer Kohlenstoffatome.

Systematik.

Auf einen sehr interessanten Aufsatz L. Boltzmann's (*Ann. Phys. Chem.* **60**, 231—247; **61**, 790—793) „**Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft**“ sei hiermit verwiesen, ebenso auf eine sich anschliefsende Auslassung P. Volkmann's (*Ann. Phys. Chem.* **61**, 196—203) „**Über notwendige und nicht notwendige Verwertung der Atomistik in der Naturwissenschaft**“.

Sowohl über die **Ursachen** und das **Wesen**, als auch namentlich über die **sinngemäfsen Bezeichnungen gewisser Arten von Isomerien** sind die Ansichten immer noch sehr geteilt, so dafs in dieser Hinsicht in Publikationen und in Lehrbüchern oft nicht eben geringe Verwirrung angetroffen wird. Auch hat man eine ganze Anzahl von Isomeriefällen unzweifelhaft falschen Gruppen eingereiht, oder wenigstens die Meinungsverschiedenheit darüber, zu welchen Gruppen diese Isomeriefälle gehören, noch nicht zu beseitigen vermocht. Die Errungenschaften der neueren physikalischen Chemie gestatten nun auf dem in Frage stehenden Gebiete jetzt oft mit Sicherheit Entscheide zu treffen, wo früher die Phantasie frei herrschte. Deshalb ist eine kritische Studie von K. Schaum (Habilitationsschrift, Marburg a/L. 1897, S. 56) über „**Die Arten der Isomerie**“ als ein sehr zeitgemäfses Unternehmen zu begrüfsen. Auf die Einzelheiten der klärend wirkenden, sehr interessanten und sehr lesenswerten Studie kann hier leider nicht eingegangen werden, jedoch sollen hier die Grundvoraussetzungen und die Ergebnisse mit den Worten des Verf. wiedergegeben werden.

„Auf Grund unserer Kenntnisse von der Molekulargröfse flüssiger und fester Körper steht fest, dafs der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen und ebenso zwischen den physikalisch isomeren Formen nicht auf verschiedener Gröfse der Moleküle beruht, sondern energetischer Natur ist.

Das Wesen des krystallisierten Zustandes beruht auf einer gesetzmäfsigen Orientierung der Moleküle. Diese verschwindet bei dem Schmelzprozefs.

Bei physikalisch isomeren Formen sind chemisch und physikalisch völlig identische Moleküle nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet. Daher ist die physikalische Isomerie an den festen Aggregatzustand gebunden. Die Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Körper sind also identisch. (Zu denselben Resultaten ist F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* **12**, 320) schon vor zwei Jahren gelangt.)

Die chemische Isomerie beruht auf der Verschiedenheit der chemischen Einzelmoleküle; daher sind chemisch isomere Körper in allen Aggregatzu-

ständen verschieden. Gewisse Substanzen vermögen sich in Schmelzflüssen, Lösungen und Dämpfen in ein Isomeres umzuwandeln; in manchen Fällen ist die Umwandlung (praktisch) eine vollständige; in anderen dagegen bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus; die beiden Formen stehen alsdann im Verhältnis einer reziproken Isomerie, d. h. sie zeigen die Erscheinung der Tautomerie.

Von zwei festen physikalisch isomeren Formen befindet sich im allgemeinen eine im metastabilen Zustande, nur bei der Umwandlungstemperatur vermögen beide Modifikationen zu koëxistieren; ob dieser Punkt unter gewöhnlichen Bedingungen erreichbar ist, hängt von der gegenseitigen Lage der Dampfdruckkurven der festen und flüssigen Formen ab.

Der Unterschied zwischen den sog. „enantiotropen" und „monotropen" Körpern ist also kein prinzipieller. Die Darstellung der metastabilen Phase enantiotroper Körper hat durch vorsichtiges Unterkühlen unter den Umwandlungspunkt zu geschehen. Bei monotropen Körpern ist die Bildung aus eben geschmolzener Substanz möglich, sobald keine Spur der stabilen Modifikation anwesend ist und genügend tiefe Temperaturen eingehalten werden. Die Bildung metastabiler Formen ist jedoch von vielen, zum Teil nicht erkennbaren Umständen abhängig.

Die amorphen Körper sind unterkühlte (? Ref.) Flüssigkeiten mit grofser innerer Reibung. Wir haben also nicht mehr zwischen festem und flüssigem, sondern zwischen krystallisiertem und amorphem Aggregatzustande zu unterscheiden.

Es ist höchst wahrscheinlich, dafs ebenso wie beim Sauerstoff, auch beim Schwefel, Selen und Kohlenstoff chemisch isomere Formen vorhanden sind. Weifser und roter Phosphor sind ohne Zweifel chemisch isomer.

Es ist daher wünschenswert, nicht von allotropen Modifikationen zu sprechen, sondern im einzelnen Falle die Art der Isomerie zu bezeichnen; ebenso erscheint es rätlich, die Bezeichnung Dimorphie, Polymorphie u. s. w. stets durch den Ausdruck der zutreffenden Isomerieart zu ersetzen."

Rein **anorganische**, zweifellos **strukturisomere Verbindungen** waren bisher noch nicht bekannt. A. Sabanejeff (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 285—287) hat nun diese Lücke unserer Systematik ausgefüllt, denn es gelang ihm, **primäres Ammoniumphosphit** $(NH_4)H_2PO_3$ und **Hydroxylammoniumhypophosphit** $(NH_3 \cdot OH)H_2PO_2$ darzustellen. Beide Substanzen haben gleiche Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht, aber ganz verschiedene Eigenschaften.

Auch noch in den neuesten Hand- und Lehrbüchern der anorganischen Chemie (siehe z. B. Richter-Klinger, 9. Aufl. [1897] S. 419) findet man für Substanzen vom Typus der Alaune Strukturformeln angegeben, welche von der Voraussetzung ausgehen, dafs die Komponenten dieser Doppelsalze durch chemische Valenzen zusammengehalten seien. Dafs diese Voraussetzung eine durchaus ungerechtfertigte ist, zeigt von neuem (*Z. anorg. Chem.* 15, 347, A. E. Tutton) „**Ein Beitrag zum Studium der wässerigen Lösungen einiger Alaune**" von H. C. Jones und E. Mackay (*Amer. Chem. Journ.* **19**, 83—118). Wenn bei dem Zustandekommen der Alaune wirklich chemische Bindungen eine Rolle spielten, müfsten die so entstandenen chemischen Moleküle voraussichtlich auch in den Lösungen der Doppelsalze vorhanden sein, indem chemische Bindungen nicht ohne weiteres durch Auflösen gesprengt zu werden pflegen. Sind die Alaune aber nur Krystallstrukturverbindungen, so müssen in ihren Lösungen

die Komponenten getrennt vorhanden sein. Im letzteren Falle müssen die Eigenschaften der Alaunlösungen aus den Eigenschaften der Lösungen der einzelnen Komponenten berechenbar sein, im ersteren Falle nicht. Die Autoren haben nun gefunden, dafs sich Leitfähigkeit und Gefrierpunkt verdünnter Alaunlösungen scharf berechnen lassen. In verdünnteren Lösungen sind also jedenfalls die Alaune vollständig in die Komponenten (und deren Ionen) zerfallen. Bei konzentrierteren Lösungen jedoch bleibt Leitfähigkeit und Gefrierpunkt hinter der Berechnung nicht unbeträchtlich (bis zu 10%) zurück, und die Autoren wollen hieraus schliefsen, dafs in konzentrierteren Lösungen thatsächlich neben den Molekülen der Komponenten auch komplexe Alaunmoleküle vorhanden seien. Hier ist jedoch einzuwenden, dafs für konzentriertere Lösungen die benutzten Gesetzmäfsigkeiten bekanntlich nicht mehr streng gültig sind, so dafs der Schlufs an Sicherheit sehr verliert. Mit der Zeit gröfser werdende Leitfähigkeit namentlich verdünnter Alaunlösungen erklärt sich bekanntlich aus fortschreitender Hydrolyse. (*Z. anorg. Chem.* 15, 366—367 (H. M. Goodwin und F. W. Küster.)

A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 15, 1—41) hat von zahlreichen **anorganischen Salzen die Molekulargröfse** nach der Siedemethode bestimmen lassen, wobei Piperidin, Pyridin, Methyl- und Äthylsulfid als Lösungsmittel dienten. Im grofsen und ganzen haben sich die der einfachsten chemischen Formel entsprechenden Molekulargewichte ergeben, auch für solche Substanzen, für welche viele Chemiker immer noch Doppelformeln schreiben (z. B. CuCl; $FeCl_3$; $AlCl_3$; AgCl und viele andere). Merkwürdig mutet es an, dafs einige Herren die Resultate bis auf zwei Dezimalstellen ausgerechnet haben, obwohl thatsächlich derartige Molekulargewichtsbestimmungen um mehrere, ja um viele Einheiten unsicher sind.

Eine Arbeit von W. Meyerhoffer (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1804—1809) über **„Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf komplexe anorganische Verbindungen“** zeigt so recht, dafs es nicht möglich ist, gewisse schwierige Fragen der anorganischen Chemie ohne Anwendung der Hülfsmittel zu lösen, welche uns die moderne physikalische Chemie in so grofser Zahl bietet. Friedheim und Motzkin (*Jahrb. Chem.* 1894, 112) haben beim Eindampfen gemeinsamer wässeriger Lösungen von Kaliumbichromat und Arsensäure Krystalle von der Formel $(K_2Cr_2O_7)_2.As_2O_5.H_2O$ erhalten, die sie als solche einer komplexen Verbindung, nicht eines Doppelsalzes (Molekülverbindung) auffassen zu sollen glaubten. Meyerhoffer zeigte nun, dafs im Gegensatze zu dieser Auffassung die fraglichen Krystalle ganz die charakteristischen Eigenschaften zeigen, welche wir von Doppelsalzen durch die Arbeiten van't Hoff's (vgl. z. B. J. H. van't Hoff's „Vorlesungen über Doppelsalze“ (*Jahrb. Chem.* 1897 unter „Litteratur“) und seiner Schüler kennen gelernt haben. (Auch der Referent hat schon lange die Überzeugung gewonnen, dafs die grofse Mehrzahl der „komplexen Verbindungen“ Friedheim's und seiner Schüler nichts als Doppelsalze, ja zum Teil sogar nur isomorphe Mischungen sind.) Dampft man eine Lösung des in Rede stehenden Doppelsalzes bei konstant gehaltener Temperatur ein, so scheidet sich zunächst Kaliumdichromat aus, und erst wenn die Konzentration der überschüssig bleibenden Arsensäure in der Lösung einen gewissen Grad erreicht hat, kommt auch das Doppelsalz $(K_2Cr_2O_7)_2.As_2O_5.H_2O$ heraus. Dieses kann also neben seiner gesättigten Lösung nur bestehen, wenn letztere freie Arsen-

säure von gewisser Konzentration enthält. Die Lösung ist nun in Bezug auf die beiden Salze $K_2Cr_2O_7$ und $(K_2Cr_2O_7)_2.As_2O_5.H_2O$ gesättigt, sie mufs also nach der Phasenregel auch bei weiterem Einengen ihre Zusammensetzung unverändert beibehalten, das ist aber nur so möglich, dafs Kaliumbichromat wieder in Lösung geht und mit der überschüssigen Arsensäure der Lösung als Doppelsalz wieder herauskommt. Ist das $K_2Cr_2O_7$ verbraucht, so reichert sich die Arsensäure in der Lösung an, bis sie anfängt, auf das Doppelsalz $(K_2Cr_2O_7)_2.As_2O_5.H_2O$ wasserentziehend zu wirken. Dieses fängt an in das wasserfreie Salz $(K_2Cr_2O_7)_2.As_2O_5$ überzugehen, so dafs die Lösung wieder in Bezug auf 2 Salze gesättigt ist. Sie mufs deshalb wieder nach der Phasenregel ihre Zusammensetzung unverändert beibehalten, bis das wasserhaltige Salz ganz verschwunden ist. Engt man dann noch weiter ein, so scheiden sich weitere Mengen des wasserfreien Salzes aus, wodurch die Lösung in Bezug auf Arsensäure wieder konzentrierter wird, bis schliefslich neben dem wasserfreien Salz auch Arsensäure zur Abscheidung gelangt, so dafs die Lösung wieder für 2 feste Phasen gesättigt ist, also konstante Zusammensetzung behält. Man sieht, wie einfach und klar von diesen Gesichtspunkten aus anfangs scheinbar sehr verwickelte Verhältnisse werden können. Hier spielen also Lösungen eine wesentliche Rolle, die bei isothermer Wasserentziehung weder ihre Zusammensetzung noch ihre Menge ändern, indem sie das ihnen selbst entzogene Wasser wiederum ihrerseits einem wasserhaltigen Bodenkörper entziehen. Derartige Lösungen kommen häufiger vor, und der fragliche Bodenkörper kann z. B. auch Eis sein. Meyerhoffer bezeichnet derartige Lösungen als „uneinengbare Lösungen“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1810—1812).

Freunde der **Hydrattheorie** haben angenommen, dafs der Isopropylalkohol 4 Hydrate bilde, nämlich $2C_3H_8O.H_2O$, $^3/_2C_3H_8O.2H_2O$, $3C_3H_8O.H_2O$ und $C_3H_8O.H_2O$. T. E. Thorpe (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, 150) hat diese „Hydrate“ kritisch untersucht und gefunden, **dafs auch nicht ein einziges derselben existiert!** Die Zahl der flüssigen „Hydrate“ wird immer kleiner, und auch die Reihen der Anhänger der „Hydrattheorie“ lichten sich sichtlich. — Weiter gelangte A. Zaitschek (*Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 1—12) gelegentlich seiner Untersuchungen über das **chemische Gleichgewicht zwischen Äthylalkohol und Schwefelsäure** zu Schlüssen über die Existenz und Nichtexistenz von „Hydraten“. Nach seinen Resultaten bildet sich bei steigendem Zusatz von Wasser zu Schwefelsäure zunächst die Verbindung $SO(OH)_4$ und dann die Orthosäure $S(OH)_6$. Von den höheren „Hydraten“ à la Pickering, Mendelejeff, Crompton u. s. w. verrät sich aber nichts, ebensowenig von Hydraten des Alkohols oder der Äthylschwefelsäure.

J. Roszkowski (*Z. anorg. Chem.* **14**, 1—20) hat eine interessante Studie **über organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydroxyde von Eisen, Nickel und Kupfer verhindern**, angestellt. Von 111 geprüften Verbindungen wirken 25 in dem angedeuteten Sinne, und zwar sind das mehrwertige Alkohole, Kohlehydrate, mehrwertige einbasische und zweibasische Säuren, vereinzelt auch Amidosäuren, mehrwertige Phenole und Phenolsäuren. Das Ferriion hat die gröfste Neigung, in Komplexe einzutreten, geringer ist die Neigung beim Kupfer- und Nickelion, bei weitem am geringsten aber beim Ferroion.

Die Frage, ob ein flüssiges Gemisch äquivalenter Mengen flüssiger, optisch aktiver Antipoden als racemische Verbindung oder als gewöhnliche Flüssigkeits-

mischung aufzufassen sei, ist mehrfach erörtert worden. A. LADENBURG (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1991—1995 und 30, 485—486) vertritt in einer Abhandlung „**Über Racemie und über Wärmetönung beim Vermischen von Flüssigkeiten**“ die Ansicht, dafs auf das Entstehen einer racemischen Verbindung zu schliefsen sei, wenn beim Mischen der Komponenten eine Wärmetönung auftrete, trotzdem das Volumgewicht der Mischung dasselbe sei, wie das der Komponenten. Derartige Schlüsse sind jedoch augenscheinlich nur dann zulässig, wenn die Verdampfungswärme des Gemisches gleich ist der Summe der Verdampfungswärmen der Komponenten, da die „racemischen Verbindungen“ in Dampfform nachgewiesenermafsen nicht existieren. Über derartige Verdampfungswärmen wissen wir jedoch nichts.

Auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Braunschweig berichtete P. DRUDE (*Wied. Ann.* 60, 500—509, und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 940—965) über eine neue **physikalische Methode zur Ermittelung chemischer Konstitution.** Er hatte nämlich beobachtet, dafs viele Flüssigkeiten schnelle elektrische Schwingungen viel stärker absorbieren, als es ihrer Leitfähigkeit für konstante Ströme entspricht. Es ergab sich nun, dafs derartig wirkende Substanzen, die der Autor als elektrisch anomal bezeichnet, fast immer hydroxylhaltig sind, so dafs umgekehrt **elektrische Anomalie auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schliefsen läfst.** Leider sind von der Regel schon nicht wenig Ausnahmen bekannt geworden. Die elektrische Anomalie läfst sich sehr leicht und schnell dadurch nachweisen, dafs eine auf elektrische Schwingungen sehr leicht ansprechende Vakuumröhre nicht mehr aufleuchtet, wenn eine in den Weg der Schwingungen eingeführte Substanz anomal ist. Nähere Angaben über Methode und Resultate finden sich in des Verfassers ausführlicher Mitteilung „**Zwei Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen**“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 23, 267—325).

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

In der 36. Abhandlung F. STOHMANN's über „**Kalorimetrische Untersuchungen**“ geben F. STOHMANN und E. HAUSMANN (*Journ. pr. Chem.* [2] 55, 263—284) zahlreiche Daten über den **Wärmewert der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren.**

C. MATIGNON (*Compt rend.* 124, 1026—1028) giebt die folgenden **Bildungswärmen des Mono- und Dinatriumacetylens**

$$C_2(\text{Diamant}) + H + Na(\text{fest}) = C_2HNa - 29.2\,\text{Cal.}$$
$$C_2(\text{Diamant}) + 2Na(\text{fest}) = C_2Na_2 - 8.8\,\text{Cal.}$$

Hiernach ist

$$C_2H_2 + Na = C_2NaH + H + 28.9\,\text{Cal.}$$
$$C_2H_2 + 2Na = C_2Na_2 + H_2 + 49.3\,\text{Cal.}$$

Die erste Acidität des Acetylens ist nach dem Autor vergleichbar mit der der tertiären Alkohole, die zweite noch schwächer.

Additionswärmen von Brom an ungesättigte Verbindungen sind von W. LOUGUININE und J. KABLUKOW (*Compt. rend.* 124, 1303—1306) gemessen worden.

Photochemie.

Bekanntlich färben sich die **Haloïdsalze der Alkalien** unter dem Einfluſs von **Kathodenstrahlen** mehr oder weniger intensiv. Elster und Geitel nehmen zur Erklärung dieser Erscheinung an, daſs die Salze durch Spuren in Freiheit gesetzten Metalles gefärbt würden. In voller Übereinstimmung mit dieser Erklärung hat F. Giesel (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 156—158) dieselben Färbungen, nur noch intensiver, dadurch hervorbringen können, daſs er die fraglichen Salze in Kalium- resp. Natriumdampf bis zu beginnender Rotglut in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. — Die von dem Autor gemachte Beobachtung, daſs nur das Salz, nicht aber das den Dampf liefernde Metall bestimmend für die Färbung ist, erklärt sich doch wohl sehr einfach dadurch, daſs die Spuren des in den Krystall eindringenden Metalles, falls es nicht dasselbe ist, wie das des Salzes, sofort infolge der Massenwirkung unter Freiwerdung der äquivalenten Menge des im Salze vorhandenen Metalles verbraucht wird, so daſs das Metall des Salzes immer das färbende ist. Deshalb ist auch für jedes Salz die Färbung immer die gleiche, gleichgültig, welcher Metalldampf einwirkte.

Im Gegensatz zu diesen Autoren kommt aber R. Abegg (*Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 118—120) auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daſs die durch Kathodenstrahlen hervorgebrachte Veränderung von Salzen **überhaupt keine chemische** sei, daſs vielmehr die Färbung auf **physikalische Modifikation** der Salze zurückzuführen sei.

Elektrochemie.

Unendlich oft schon sind von den verschiedensten Forschern Kupfersulfatlösungen elektrolysiert worden, und doch waren die hierbei eintretenden Vorgänge noch lange nicht genügend erforscht, wie aus einer für Theorie und Praxis gleich wertvollen, sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeit F. Foerster's und O. Seidel's (*Z. anorg. Chem.* **14**, 106—140) „**Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen**“ hervorgeht. Die Versuche ergaben zunächst, daſs die Cupriionen an der Kathode unter Umständen zunächst nur ihre halbe Ladung abgeben, also in Cuproionen übergehen. Diese können nun in Lösung bleiben, oder durch Hydrolyse in Kupferhydroxydul resp. Kupferoxydul übergehen, das sich zum Teil abscheidet, oder endlich sie können sich paarweise in Kupferatome und Cupriionen umsetzen, also:

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + {}^{\cdot};\quad Cu^{\cdot} + OH' \rightarrow CuOH,\quad 2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}.$$

Die Konzentration der vorhandenen Cupri- und Hydroxylionen übt naturgemäſs auf diese Vorgänge durch das Massenwirkungsgesetz geregelten Einfluſs aus. Die in der Lösung vorhandenen Cuproionen werden zum Teil an der Anode wieder zu Cupriionen aufgeladen, wodurch Elektrizitätstransport durch den Elektrolyten ohne Auflösung und Abscheidung von Kupfer ermöglicht wird, also scheinbar metallische Leitung der Lösung. Auch der zu erwartende Vorgang $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow 2Cu^{\cdot}$ konnte nachgewiesen werden, d. h. metallisches Kupfer setzt sich mit Cupriionen in Cuproionen um, und diese können dann sekundär durch Hydrolyse zur Oxydulabscheidung Veranlassung geben. Diese und andere Versuchsergebnisse, die trotz ihres hervorragenden Interesses aus Mangel an Raum hier leider nicht aufgeführt werden können, sind nun in

mehrfacher Hinsicht der Anwendung fähig. Vor allem zeigen sie den Weg zur Verminderung der Fehler des so viel benutzten Kupfervoltameters. Dieses lieferte denn auch den Autoren sowohl bei stärkeren wie auch bei ganz schwachen Strömen fast absolut richtige Zahlen. Aber auch für die elektrolytische Kupferraffinerie liefsen die Versuche einige Nutzanwendungen bezüglich der in der neueren Zeit scheinbar in Aufnahme kommenden Elektrolyse erwärmter Kupfersulfatlösungen ziehen. Zum Schlufs machen die Autoren (siehe auch F. Foerster, *Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 525—531) eine Nutzanwendung auf den Bleiakkumulator: nach ihrer Ansicht verlaufen in diesem viel umstrittenen Elemente die Vorgänge so, wie sie von Le Blanc und Elbs aufgefafst werden: nicht der Entladung zweiwertiger Plumbitanionen PbO_2'' verdankt das Bleisuperoxyd seine Entstehung (*Z. anorg. Chem.* **15**, 356, 357), sondern es ist ein Produkt der Hydrolyse vierwertiger Plumbikationen $Pb^{····}$, deren Existenz in den fraglichen Lösungen bis zu einer relativ grofsen Konzentration ja schon handgreiflich dadurch nachgewiesen ist, dafs unter Umständen die Salze des vierwertigen Bleies direkt auskrystallisieren. — Die Resultate bezüglich des Kupfervoltameters hat F. Foerster (*Zeitschr. Elektrochemie* **3**, 479—482 und 493—497) in einer besonderen Arbeit „**Über das Kupfervoltameter**“ noch einmal zusammengestellt.

In einer Arbeit „**Über die Ionenspaltung des Methylalkohols und des in solchem gelösten Wassers**“ kommt C. Carrara (*Gazz. chim.* **27**, [I] 422—440) zu dem Resultate, dafs auch Methylalkohol Ionen bilde, und zwar sei der Grad der Ionenspaltung etwa von derselben Gröfsenordnung, wie beim Wasser. Nichtelektrolyte drängen die Ionenspaltung zurück. Löst man Wasser in Methylalkohol, so zerfällt es zum Teil in seine Ionen, und zwar ist für sehr verdünnte Lösungen die Ionenkonzentration proportional der Quadratwurzel der Gesamtkonzentration. Methylalkohol scheint übrigens, im Gegensatz zu Äthylalkohol, die Ionenspaltung des Wassers mehr zu begünstigen, als Wasser selbst.

Einen die **Wanderung der Ionen** betreffenden, sehr lehrreichen und eleganten **Vorlesungsversuch** hat W. Nernst (*Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 308—309) beschrieben. Ein U-Rohr ist zum Teil mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gefüllt, deren Volumengewicht durch einige Prozente Harnstoff vergröfsert wird. Überschichtet ist die Permanganatlösung beiderseits von gleichleitender 0.003-norm. Salpeterlösung. Senkt man in letztere beiderseits eine Platinelektrode, so wandert bei einer Spannung von 70 Volt das Permanganatanion pro Minute etwa 1.5 mm dem Strome entgegen, und zwar bleibt die Abgrenzung beider Flüssigkeiten so scharf, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit berechnet werden kann. — Ein analoger, von F. W. Küster (*Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 112) beschriebener Versuch zeigt, dafs Kupfer als Bestandteil eines Kations mit dem positiven, als Bestandteil eines Anions aber mit negativem Strom wandert. In einem U-Rohre ist blaue, ammoniakalische Kupfersulfatlösung von ammoniakalischer Natriumsulfatlösung überschichtet, in einem zweiten U-Rohre ist unten blaue Fehling'sche Lösung, oben alkalische Seignette-Salzlösung. Werden nun beide U-Röhren parallel in einen Stromkreis hoher Spannung (z. B. 70 Volt) geschaltet, so wandert in der ersten Röhre die blaue Lösung mit, in der zweiten Röhre gegen den positiven Strom. In der Fehling'schen Lösung ist das Kupfer bekanntlich in das Weinsäuremolekül eingetreten, also Bestandteil des Anions.

Auf eine gröfstenteils theoretische Untersuchung F. KOHLRAUSCH's (*Wied. Ann.* 62, 209—239) „**Über Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse im Innern von Lösungen und Lösungsgemischen**" sei hiermit verwiesen.

Nach Versuchen von R. MALMSTRÖM (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 331—335) lassen sich **grofse elektrolytische Widerstände** über 1000 Ohm **mit Gleichstrom messen**, wenn man platinierte Elektroden anwendet, den Strom nur kurze Zeit schliefst, und vor jeder Ablesung kommutiert. Sind die Widerstände noch sehr viel gröfser, über 100 000 Ohm, so kann man auch blanke Elektroden nehmen und ganz wie beim Messen von Drahtwiderständen verfahren.

Den **inneren Widerstand** sowohl offener als auch Strom liefernder **galvanischer Zellen** kann man nach E. HAAGN (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 97—122) sehr genau so messen, dafs man, wie schon im vorigen Jahre mitgeteilt (*Z. anorg. Chem.* 15, 325) worden ist, die Zelle mit einem Widerstandssatze und zwei Kondensatoren bekannter Kapazität zu einer WHEATSTONE'schen Brücke verbindet. Der Autor giebt in der jetzt vorliegenden ausführlichen Mitteilung die Einzelheiten seiner Methode an.

C. CARRARA (*Gazz. chim. ital.* [I] 27, 207—222) hat die Leitfähigkeit verschiedener Salze und Säuren in Acetonlösung bestimmt. Chlorlithium, Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure zeigten nur kleine Leitfähigkeiten, die sich nicht einem Grenzwerte näherten. Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, Tetramethylammoniumjodid und Triäthylsulfinjodid leiteten gut und zeigten einen Endwert, der gröfser ist, als der in Wasser zu erreichende, jedoch mufs die Verdünnung in Aceton viel gröfser sein, als in Wasser, um denselben Grad der Spaltung zu erreichen; die Ionenbeweglichkeit scheint also in Aceton viel gröfser zu sein, als in Wasser, während letzteres eine gröfsere ionisierende Kraft besitzt (entsprechend seiner gröfseren Dielektrizitätskonstante d. Ref.).

J. WALKER und F. J. HAMBLY (*Journ. Chem. Soc. London* **71**, 61—72) haben die „**Elektrische Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid in wässerigem Alkohol**" eingehend untersucht. Gerade so wie in Wasser, nimmt auch in Alkohol die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu, jedoch ist die Zunahme der Leitfähigkeit in reinem Wasser und in reinem Alkohol gröfser, als in Gemischen beider Lösungsmittel. Für $v = 320$ ist das Salz in Alkohol von 99 % schon zu mehr als 80 % ionisiert. Sowohl in wässeriger wie in verdünnt alkoholischer Lösung erwies sich die Dissoziation durch die RUDOLPHI'sche Formel (*Z. anorg. Chem.* 12, 321) ausdrückbar. Der Wert des RUDOLPHI'schen Ausdruckes

$$\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \sqrt{v}\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$$

ändert sich aber mit dem Lösungsmittel; denn während er für Wasser 0.97 ist, wird er mit zunehmendem Alkoholgehalt kleiner, für 72 %igen Alkohol z. B. = 0.33.

Die **Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in gemeinsamer Lösung** behandelt eine theoretische Untersuchung E. v. STACKELBERG's (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 493—496), die sich nicht wohl im Auszuge wiedergeben läfst.

Aus der molekularen Leitfähigkeit von Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid berechnete B. B. BOLTWOOD (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 132—133) die Ionenbeweglichkeiten bei 25° für K = 71.3; Rb = 74.3 und Cs = 74.6.

A. COEHN (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 63—67) hat eine Reihe interessanter Beobachtungen über die **Wanderung von Kolloïden** in Wasser **unter dem Einflufs**

elektrischer Kräfte mitgeteilt. Da diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, soll später über die Resultate berichtet werden.

P. DUTOIT und E. ASTON (*Compt. rend.* 125, 240—243) glauben eine **Beziehung zwischen der Polymerisation flüssiger Substanzen und ihrer ionisierenden Wirkung auf Elektrolyte** gefunden zu haben. Die untersuchten Lösungsmittel sind Propionitril, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Nitroäthan, Chlorbenzol, Jodäthyl, Äthylenbromid, Amylacetat. Nach den Resultaten scheint es, dafs nur die polymerisierten Substanzen nennenswert ionisierend wirken. Dafs auch Propionitril zu diesen Lösungsmitteln gehört, beweist, dafs die ionisierende Wirkung nicht nur Sauerstoffverbindungen eigen ist, wie gewisse Forscher angenommen haben.

F. W. KÜSTER (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 105—113) hielt in Breslau im Auftrage der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft einen Experimentalvortrag über **Ionenreaktionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie.** Zunächst wurde an der Hand von Versuchen gezeigt, in welcher Weise chemische Vorgänge elektrochemisch wirksam werden und wie erst durch die Ionentheorie eine wissenschaftliche Grundlage für die Elektrochemie und die analytische Chemie geschaffen wurde. Weitere Versuche zeigten die grofse Wichtigkeit, welche Ionenkonzentrationen in der Elektrochemie und in der analytischen Chemie haben.

Einer Untersuchung von C. FRITSCH (*Wied. Ann.* 60, 300—314) „**Über das elektrolytische Leitvermögen fester Körper**" ist zu entnehmen, dafs geringe zugesetzte Mengen eines Salzes zu einer gröfseren Menge eines anderen in vielen Fällen eine starke Zunahme des elektrolytischen Leitvermögens bedingen. Es kann das dadurch erklärt werden, dafs das zugesetzte Salz in der „festen Lösung" in Ionen gespalten vorliegt, welche wesentlich den Transport der elektrischen Energie übernehmen.

Die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Elektrolyte ist in hohem Grade von der Potentialdifferenz des Metalles gegen die Lösung abhängig, diese aber ändert sich nach der bekannten NERNST'schen Formel mit der Konzentration der Merkuroionen. Nun kann man diese Konzentration durch galvanische Polarisation des Quecksilbers ändern, eine Thatsache, auf welche das LIPPMANN'sche Kapillarelektrometer gegründet ist; man kann aber auch diese Ionenkonzentration auf rein chemischem Wege sehr variieren, man mufs also die Ausschläge im Kapillarelektrometer auch durch rein chemische Reagentien hervorbringen können. Einige sehr lehrreiche und elegante, von NERNST (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 29—31) angegebene **kapillarelektrische Versuche** zeigen denn auch, dafs das in der That der Fall ist.

Zahllose thermochemische Messungen vieler Forscher, namentlich THOMSON'S und BERTHELOT'S, haben ein fast unübersehbares Material geliefert bezüglich der **Änderung der Gesamtenergie** bei chemischen Reaktionen. Diese Daten können aber in der chemischen Mechanik bei weitem nicht die wichtige Rolle spielen, welche ihnen, namentlich von BERTHELOT, zugeschrieben worden sind, da bekanntlich das BERTHELOT'sche „Prinzip der gröfsten Arbeit" falsch ist. Die Wärmetönung der chemischen Reaktionen und die Bildungswärme chemischer Verbindungen setzt uns eben noch nicht in den Stand, über die Zukunft eines chemischen Systemes etwas Sicheres vorherzusagen. Es erscheint deshalb für unserere Wissenschaft von gröfster Wichtigkeit, möglichst genau und in eben

solchem Umfange, wie das für die Gesamtenergie chemischer Reaktionen schon geschehen ist, auch diejenige Gröfse zu bestimmen, die wir mit HELMHOLTZ als freie Energie bezeichnen, und die uns allein über die Zukunft eines chemischen Systems etwas wirklich Sicheres aussagen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus ist eine Arbeit „**Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen**“ sehr willkommen zu heifsen, die St. BUGARSZKY (*Z. anorg. Chem.* **14**, 145—163) auf Anregung NERNST's hin ausgeführt hat. Um nachzuweisen, dafs die Aenderung der freien Energie bei einer chemischen Reaktion als das Mafs der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit zu betrachten ist, geht der Verfasser von dem bekannten Zusammenhange aus, welcher zwischen der elektromotorischen Kraft eines umkehrbaren galvanischen Elements und der Abnahme der freien Energie besteht (siehe NERNST's „Theoretische Chemie“ S. 552 und S. 555—560). Als experimentelle Grundlage hat er die elektromotorischen Kräfte gemessen von Ketten des Typus

$$Hg \mid HgX(\text{fest}),\ 0.01\,n\ KX \mid 0.01\,n\ KY,\ HgY(\text{fest}) \mid Hg,$$
in normal KNO_3,

worin für X und Y zu setzen ist: Cl, Br, J, $C_2H_3O_2$, SH.

Die thermochemischen Daten der in den Ketten erfolgenden Umsetzungen

$$HgX(\text{fest}) + KY(\text{gel}) \rightleftarrows HgY(\text{fest}) + KX(\text{gel})$$

waren mit grofser Genauigkeit ermittelt.

Die elektromotorischen Kräfte E der Ketten wurden bei 0° und bei 18.5°, meist auch noch bei 43.5° ermittelt, woraus sich der Temperaturkoëffizient $\frac{dE}{dT}$ der elektromotorischen Kräfte ergab. Aus diesen Messungen berechnete sich nun die

Abnahme der freien Energie $F = n\ .\ 23117\ E$,

Abnahme der gebundenen Energie $G = -n\ .\ 23117\ \frac{dE}{dT}\ .\ T$,

Abnahme der gesamten Energie $F + G$

(n bedeutet, wie üblich, die Anzahl der elektrochemischen Äquivalente, welche während der Umsetzung molekularer Mengen an der Elektrode abgeschieden werden, ist hier also meist 1. T = Temperatur in absoluter Zählung), welch letztere eigentlich gleich der Wärmetönung der Reaktion sein sollte. Diese Forderung der Theorie wurde in 8 von den 10 untersuchten Fällen auch bestätigt gefunden, in zwei Fällen aber waren die Abweichungen gröfser als die Versuchsfehler. Hier dürften sekundäre Störungen eingetreten sein, z. B. der Zerfall von primärem Merkurosulfid

$$2HgSH = HgS + Hg + H_2S.$$

Als eine sehr wertvolle und wichtige Arbeit mufs eine Untersuchung von A. OGG (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 536—538) über das „**Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten**“ bezeichnet werden. Wenn man Quecksilber mit Silbernitratlösung schüttelt, so bildet sich Silberamalgam und Quecksilber geht in Lösung, jedoch wird das Silber nicht vollständig gefällt. Dementsprechend geht etwas Silber in Lösung, wenn man Silberamalgam mit Merkuronitratlösung schüttelt. Es bildet sich also zwischen den Metallen und ihren Ionen nach dem Schema

$$Hg + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot} + Ag$$

ein Gleichgewicht aus. Ist

a = Konzentration des gelösten Silbers,
b = „ „ „ Quecksilbers,
c = „ „ Silbers im Amalgam,

so ist, da die Konzentration des Quecksilbers im Amalgam praktisch unveränderlich ist,

$$\frac{a}{bc} = k.$$

Diese Forderung der Theorie wurde durch zahlreiche Versuche bestätigt gefunden. Da die Zusammensetzung der Lösung, welche mit gesättigtem Amalgam im Gleichgewicht ist, für verschiedene Temperaturen ermittelt worden war, so liefs sich durch Anwendung der VANT HOFF'schen Gleichung der Reaktionsisochore (siehe NERNST, „Theoret. Chem.“ S. 513) die Bildungswärme des Silberamalgams berechnen. Von der Fortsetzung der vorliegenden, auf NERNST's Veranlassung in Angriff genommenen Arbeit sind noch viele wertvolle Resultate zu erwarten. Auf die Theorie der hier in Betracht kommenden Erscheinungen geht W. NERNST (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 539—542) in einer Abhandlung „**Über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen**“ näher ein. Ist ein Gemisch zweier Metalle (Amalgam, isomorphes Gemisch oder mechanisches Gemenge) mit einer wässerigen Lösung im Gleichgewicht, so mufs, wenn eines der Metalle in Lösung geht, während das zweite in äquivalenter Menge ausfällt, die bei dieser virtuellen Verschiebung geleistete Arbeit verschwinden. Es soll bedeuten

R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur,
n_1 und n_2 die Wertigkeit des ersten und zweiten Metalles,
P_1 und P_2 die Lösungstension des ersten und zweiten Metalles,
p_1 und p_2 den osmotischen Druck der Ionen des ersten und des zweiten Metalles,

so ist nach obigem

$$\frac{RT}{n_1} \cdot \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \cdot \ln \frac{P_2}{p_2}$$

oder

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}.$$

Der oben erwähnte, von OGG studierte Fall des Silberamalgams ist ein Spezialfall dieser allgemein gültigen Gleichung des chemischen Gleichgewichtes.

Die Prozesse der elektrolytischen Auflösung oder Abscheidung müssen sich offenbar so vollziehen, **dafs an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt**, denn andernfalls würde sich das Gleichgewicht sekundär von selbst herstellen, und die elektrochemischen Vorgänge hörten auf reversibel zu sein, was höchst unwahrscheinlich ist. Hieraus ergiebt sich z. B. für den einfachen Fall der elektrolytischen Abscheidung zweier Metalle von gleicher Wertigkeit, die ein mechanisches Gemenge — keine feste Lösung oder dergl. — geben, dafs die Metalle in dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen ausfallen, wie es im Gleichgewichtszustande vorhanden ist.

Einen recht lehrreichen Vorgang beschreibt J. B. SENDERENS (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15, 1241—1247), allerdings ohne dafs er das Wesen desselben richtig erkannt hätte (vergl. die beiden vorstehenden Referate). Bringt man im geschlossenen Rohr Kadmium in eine Kadmiumsulfatlösung, so bleibt das Gewicht des Metalles ungeändert. Bringt man aber aufser dem Kadmium noch in die Lösung gefälltes, also fein verteiltes Silber, so nimmt das Gewicht des Kadmiums ab und gleichzeitig geht das Silber in eine Legierung von Kadminm und Silber über. Die Erklärung des Vorganges ist augenscheinlich die, dafs der Lösungsdruck des Kadmiums an dem reinen Metall gröfser ist, als an der Legierung. Der Vorgang verläuft übrigens schon in relativ kurzer Zeit recht weit, denn schon nach fünf Monaten hatte die Legierung etwa die Zusammensetzung $AgCd_3$. Ähnlich wie Silber verhält sich auch Kupfer in Kadmiumsalzlösungen.

Taucht man zwei Wasserstoffelektroden (am besten mit Platin- oder Palladiumschwarz überzogene, mit Wasserstoff gesättigte Goldelektroden) in zwei Säurelösungen von verschiedener Wasserstoffionenkonzentration, die durch eine Neutralsalzlösung mit einander in Verbindung stehen, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, deren Gröfse in bekannter Weise von dem Verhältnis der beiden Wasserstoffionenkonzentrationen abhängt. Deshalb tritt, wenn man die eine der Säurelösungen allmählich neutralisiert, eine allmähliche Änderung der elektromotorischen Kraft auf, beim Neutralisationspunkt aber ist diese Änderung eine sehr viel mal gröfsere, fast sprungweise, um nach Überschreitung der Neutralisation wieder eine allmähliche zu werden. W. BÖTTGER (*Zeitschr. phys. Chem.* 24, 253—301) hat auf diese Beziehungen die **Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen** begründet. Bei starken Säuren und Basen liefs sich der Neutralisationspunkt sehr scharf bestimmen, bei den Säuren und Basen aber, bei welchen Indikatoren die Neutralisation nicht scharf anzeigen, ist auch kein scharfer Sprung der elektromotorischen Kraft vorhanden.

L. GRAETZ (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 67—71) hat ein sehr interessantes **Verfahren** gefunden, um **auf elektrochemischem Wege einen Wechselstrom in einen Gleichstrom zu verwandeln.** Aluminium hat als Anode in Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten die merkwürdige Eigenschaft, sich ganz ungewöhnlich hoch zu polarisieren, bei kleinen Stromdichten bis zu 22 Volt, so dafs Ströme von geringerer Spannung überhaupt nicht passieren. Diese Polarisation ist natürlich nicht die gewöhnliche, die ja nur etwa 1 Volt betragen könnte, sondern sie ist als eine dielektrische aufzufassen. Man kann deshalb durch Einschalten von genügend viel Zellen mit Aluminiumanoden in einem Wechselstromkreis erreichen, dafs nur der Teil des Stromes passiert, der das Aluminium zur Kathode macht. Schaltet man nun parallel zu dieser Zellenreihe eine zweite Reihe, in welchen immer die andere Platte aus Aluminium besteht, so läfst diese Reihe gerade den anderen Teil des Stromes allein passieren, so dafs wir den Wechselstrom in zwei pulsierende Gleichströme zerlegt haben. Durch zweckentsprechende Anordnung von vier solchen Zellenreihen schliefslich kann der Wechselstrom vollends in einen pulsierenden Gleichstrom verwandelt werden, der mit einem Gesamtverlust von nur etwa 7 % durch einen Draht in einer Richtung abgeleitet werden kann.

Elektrolysiert man zwischen zwei löslichen Metallelektroden eine Salzlösung desselben Metalles mit konstanter, sehr kleiner motorischer Kraft, so ruft die auftretende Konzentrationsänderung eine Gegenspannung hervor, welche sehr bald die Elektrolyse zum vollständigen Stillstande bringen würde, wenn nicht der mit der Konzentrationsänderung alsbald auftretende Diffusionsstrom der Polarisation entgegenwirkte. Dieser Diffusionsstrom ermöglicht das Auftreten eines dauernden Reststromes, dessen Stärke durch die Metallmenge gegeben ist, welche in der Zeiteinheit durch Diffusion von der Anode zur Kathode transportiert wird. E. Salomon (*Zeitschr. phys. Chem.* 24, 55—80) hat nun die **Theorie des Reststromes** aus bekannten Nernst'schen Formeln entwickelt und das Resultat der Rechnungen mit Messungsresultaten verglichen. Die Untersuchung hat ergeben, dafs sich die Intensität des Reststromes berechnen läfst aus der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Flüssigkeit, dem Diffusionskoëffizienten und der polarisierenden Kraft. Die Theorie konnte experimentell bestätigt werden durch Elektrolyse sehr verdünnter Silber- und Quecksilbersalzlösungen zwischen Silber- resp. Quecksilberelektroden. Bei Versuchen mit Kupfer- und Bleisalzlösungen traten sekundäre Störungen auf, welche eine exakte Prüfung der Theorie unmöglich machten. Auf Grund der Theorie des Reststromes ergaben sich dann Methoden zur Löslichkeitsbestimmung sowie zur Titrieranalyse von Metallsalzlösungen. Über letzteren Punkt berichtete der Verf. noch in einer späteren, besonderen Mitteilung (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 71—74).

Wenn man Silbersalzlösungen mit einer kleineren Spannung elektrolysiert, als die Zersetzungsspannung der darin enthaltenen Säure ist, so hört, wie schon Kiliani (1883) beobachtet hat, der Strom auf, wenn alles Silber ausgefällt ist. Dasselbe ist auch zu erwarten bei Salzlösungen des Zinnes, Arsens, Antimons, Kupfers, Mangans, Bleies, Thalliums, Quecksilbers, Goldes und Platins, so dafs es möglich wäre, die Mengen dieser in einer Lösung vorhandenen Metalle durch Einschaltung eines Elektrizitätszählers in den Stromkreis zu ermitteln. Alle diesbezüglichen, bisher angestellten Versuche haben jedoch keine befriedigenden Resultate ergeben, und auch H. Danneel (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 153—159) konnte durch neue, sehr ausgedehnte Versuche nur bestätigen, dafs selbst **Kupfer, Silber, Zink und Cadmium bei der quantitativen Analyse nicht in äquivalenten Mengen ausfallen.** Als Gründe hierfür kommen verschiedene in Betracht, namentlich Wasserzersetzung und Depolarisation durch den an der Anode ausgeschiedenen und durch Diffusion und Strömung im Elektrolyten verteilten Sauerstoff.

H. Pauling (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 332—333) hat **zwei neue galvanische Elemente** beschrieben, von denen namentlich das zweite — Eisen und Kohle in Eisenchloridlösung — durch grofse Einfachheit der Konstruktion und unerreichte Billigkeit der Elektrizitätslieferung — 28 Pfennige für die Kilowattstunde — ausgezeichnet sein sollte. F. W. Küster (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 383—385) wies jedoch nach, dafs einmal der chemische Vorgang in dem Elemente ein ganz anderer ist, als es Pauling angenommen hatte, dafs sich aber weiter auch das Element ohne Stromentnahme rasch erschöpft, indem an der Eisenelektrode Lokalströme auftreten. Aber auch bei Stromentnahme betrug bei einem Versuch die Elektrizitätsausbeute nur etwa 30 % der Theorie.

Chemische Mechanik.

Nach dem Gesetz der Massenwirkung soll der Druck ohne Einflufs auf das Gleichgewicht reagierender Gasgemische sein. Im auffälligen Widerspruch gegen diese Forderung der Theorie standen, wie erinnerlich sein wird (*Jahrb. d. Chem.* **1893**, 24 und 25), die Resultate, welche M. BODENSTEIN erhielt, als er den **Zerfall von Jodwasserstoff** unter dem Einflufs höherer Temperatur studierte. Er fand nämlich, dafs der Zerfall bei konstanter Temperatur mit dem Druck zunahm. Der Verf. hat nun gelegentlich neuer Studien über die **Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff** (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 1—22) gefunden, dafs seine früheren auffallenden Resultate lediglich auf Täuschung beruhen, hervorgerufen durch die Thatsache, dafs der Jodwasserstoff bei den in Frage stehenden Temperaturen (Siedepunkt von Quecksilber und Schwefel) schon sehr beträchtlich auf das Glas der benutzten Geräte einwirkt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergaben erneute Versuche, dafs, ganz den Forderungen der Theorie entsprechend, die **Zersetzung des Jodwasserstoffs vom Drucke unabhängig ist.** Aus der Thatsache, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit dem Drucke proportional wächst, folgt, dafs die **Reaktion bimolekular** ist,

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2.$$

Im Gegensatz hierzu ist die ebenfalls von M. BODENSTEIN (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 23—33) studierte **Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Licht** monomolekular

$$HJ \rightleftarrows H + J.$$

Die Zersetzung durch Wärme und durch Licht wären also hiernach zwei ganz verschiedene Vorgänge. Das Licht beschleunigt nicht etwa nur den auch schon in der Dunkelheit sehr langsam verlaufenden Zerfall durch Wärme, sondern es bewirkt einen ganz anderen Zerfall, es spaltet direkt die Moleküle des Gases. Da die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unmerklich langsam verläuft, durch Licht auch nicht beschleunigt wird, so ist die Zersetzung des Gases durch Licht bei Zimmertemperatur vollständig. Die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung ist vom Drucke unabhängig, die Reaktion also, wie schon oben angegeben, monomolekular.

Zu höchst sonderbaren, gar nicht zu verstehenden Resultaten ist H. HÉLIER (*Ann. Chim. Phys.* **10** [7], 521—556) bei **Untersuchungen über die Vereinigungen von Gasen** gelangt. Er leitete z. B. trocknes Knallgas durch ein glasiertes Porzellanrohr, das mit glasierten Porzellanstäbchen angefüllt war. Das Rohr konnte beliebig lange auf verschiedene, konstant zu erhaltende Temperaturen erhitzt werden. Die alsbald beginnende Wasserbildung soll nun zu einem bestimmten, von der Temperatur abhängigen Grenzwert verlaufen, der aber keinen scheinbaren, sondern einen wirklichen Stillstand der Reaktion bedeute, indem die Reaktion nicht umkehrbar, sondern begrenzt sei. Die Grenzwerte verschiedener Temperaturen sollen die folgenden sein:

Temperatur	180,	200,	289,	260,	331,	376,	416,
% Knallgas verbrannt	0.04,	0.12,	1.3,	1.6,	9.78,	25.1,	35.7,
Temperatur	433,	498,	620,	637,	825,	845,	
% Knallgas verbrannt	39.8,	56.4,	84.5,	85.7,	96.1,	Explosion.	

Ähnliche Resultate wurden bei Mischungen aus Kohlenoxyd und Sauerstoff erhalten. Hoffentlich werden noch weitere Versuche Licht in diese gegenwärtig sehr dunkle Sache bringen.

Guldberg und Waage haben bekanntlich angenommen, daſs ein chemisches Gleichgewicht dadurch zu stande kommt, daſs zwei entgegengesetzte Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Zur Prüfung dieser Annahme hat O. Knoblauch (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 268—276) unter identischen Bedingungen die Bildung und die Zersetzung von Essigester gemessen. Die Messungen stimmten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit den Forderungen der Theorie überein.

Zwei auſserordentlich wertvolle Mitteilungen „**Dynamische Untersuchungen über die Bildung von Azofarbstoffen**“ hat H. Goldschmidt in Gemeinschaft mit A. Merz und F. Buss (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 670—687 und 2075—2093) gemacht. Methylorange entsteht in wässeriger Lösung durch Zusammenbringen von salzsaurem Dimethylanilin und von p-Diazobenzolsulfosäure. Diese beiden Substanzen sind als weitgehend ionisierte Elektrolyte in der Lösung teils als ungespaltene Moleküle, teils als Ionen vorhanden, das salzsaure Dimethylanilin ist aber als Salz mit schwacher Basis auch nicht unbeträchtlich hydrolysiert, worauf schon die stark saure Reaktion seiner wässerigen Lösung hindeutet. Es ist demnach von vornherein keineswegs angebbar, welche der in den Lösungen vorhandenen Moleküle oder Atomgruppen schlieſslich an der Farbstoffbildung beteiligt sind. Die Autoren konnten nun exakt nachweisen, daſs von dem salzsauren Dimethylanilin die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base der reagierende Bestandteil ist, so daſs die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung und der Grad der Hydrolyse parallel laufen. Deshalb verzögert Chlorwasserstoff sehr, Chlornatrium aber nicht. Die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung ist von der Konzentration unabhängig, wie es sonst nur bei monomolekularen Reaktionen der Fall ist. — In ganz analoger Weise wurde weiter die Bildung von **Oxyazobenzolsulfosäuren** studiert. Bringt man alkalische Lösungen von Phenolen mit alkalischen Lösungen von Diazobenzolsulfosäuren in Wechselwirkung, so können wieder entweder die ungepaltenen Substanzen, oder ihre Ionen, oder aber auch ihre hydrolytischen Spaltungsprodukte an der eintretenden Farbstoffbildung beteiligt sein. Aus den Resultaten der Untersuchung ist zu schlieſsen, daſs sowohl bei dem Phenolsalz, wie auch bei dem Diazosalz der hydrolytisch gespaltene Teil derjenige ist, der in Reaktion tritt. Dementsprechend verzögert überschüssige Natronlauge die Farbstoffbildung, während Verdünnung beschleunigend wirkt, Thatsachen, die mit den Forderungen der Theorie in vollem Einklange stehen. Bezüglich der Bildung von Methyl- und Äthylorange wurde dann noch der Einfluſs des Überschusses eines der Reagentien untersucht. Die zu Tage tretenden Erscheinungen waren die, welche die Theorie erwarten lieſs. Auch machte es keinen wesentlichen Unterschied, wenn statt der salzsauren Lösungen trichloressigsaure verwendet wurden, ganz in Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie. Wesentlich anders aber wurden die Verhältnisse, wenn statt der starken Säuren schwächere und schwache zur Anwendung gelangen; denn hier wird ja der hydrolytisch gespaltene, also gerade der wirksame Anteil des Salzes beträchtlich gröſser und mit der Konzentration wesentlich veränderlich. Alle Voraussagungen, welche die Theorie machen lieſs, wurden durch das Experiment bestätigt. Leider kann

auf die Einzelheiten der ausgedehnten und inhaltsreichen Untersuchung hier nicht weiter eingegangen werden, ihr Studium sei aber namentlich allen denen dringend empfohlen, welche noch nicht genügend von dem **grofsen Nutzen** überzeugt sind, **den die Anwendung der physikalischen Chemie bei der wissenschaftlichen Bearbeitung organisch-chemischer Fragen gewähren kann.**

A. A. Jakowkin (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 518—521) hat wieder (*Z. anorg. Chem.* 12, 305 und 15, 368) einen sehr wertvollen Beitrag zur Theorie der Lösungen und der elektrolytischen Dissoziation geliefert. Er hat nämlich die „**Dissoziation des Chlorhydrats in wässeriger Lösung bei 0°**" untersucht. Besser hätte er freilich statt „Chlorhydrat" Chlor gesagt. Schon vor langen Jahren hat Göbner (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 287) vermutet, dafs Chlor in wässeriger Lösung als Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure vorhanden sei. Jakowkin hat nun durch den Verteilungssatz und durch die elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen, dafs sich Chlor in Wasser von 0° in der That bis zu einem Gleichgewichte umsetzt im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Unter Berücksichtigung des aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissoziationsgrades erhält man für die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff den konstanten Wert 20, während er sich ohne diese Berücksichtigung sehr stark, von 0 bis 14, ändert. — Der Verf. hat nun mit Hilfe der Verteilungsmethode die Dissoziationsisotherme konstruiert, ein Unternehmen von grofsem Interesse, da hierdurch noch einmal die Theorie der elektrolytischen Dissoziation einer thatsächlichen Prüfung unterzogen werden kann. Entspricht der Vorgang der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO,$$

so ist seine Isotherme ausgedrückt durch

$$\frac{C}{h} = k\left(A - \frac{C}{h} + a\right)\cdot\left(A - \frac{C}{h} + a'\right)\left(A - \frac{C}{h} + b\right), \qquad \text{(I)}$$

worin bedeutet: C = Konzentration des Chlors im Tetrachlorkohlenstoff; A = dasselbe im Wasser; h = Verteilungskoëffizient des unveränderten Chlors; a = Konzentration der zugesetzten Wasserstoffionen $H^{\cdot}$; a' = Konzentration der zugesetzten Chlorionen Cl'; b = Konzentration der zugesetzten unterchlorigen Säure $HClO$.

Verliefe aber der Vorgang der älteren Anschauung entsprechend nach der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO,$$

so wäre die Gleichung der Isotherme

$$\frac{C}{h} = k\left(A - \frac{C}{h} + a\right)\left(A - \frac{C}{h} + b\right), \qquad \text{(II)}$$

worin a die Konzentration der zugesetzten (ungespaltenen!) Chlorwasserstoffsäure wäre. Der Autor hat nun mit grofsem Fleifse mehr als 150 Gleichgewichtsfälle untersucht, sowohl mit reinem Wasser, als auch mit sehr verschieden konzentrierten Lösungen ($^1/_{160}$- bis 2-norm.) von HCl; KCl; KNO_3; HNO_3; H_2SO_4; $HCl + KNO_3$. Alle untersuchten Gleichgewichtsfälle befinden sich nun in **vollständiger Übereinstimmung** mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, während die Abweichungen von der ohne Berücksichtigung der Ionenspaltung aufgestellten Isotherme bis zu 200% betragen! Wenn übrigens

der Autor zum Schlusse schreibt, „der allgemein verbreiteten Meinung entgegen befindet sich die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in keinem Widerspruche mit den chemischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen,“ so ist daraus wohl nur zu entnehmen, dafs man in Rufsland als die „allgemein verbreitete Meinung“ die Meinung MENDELEJEFF's betrachtet. Aber, wie die vorliegende schöne Arbeit beweist, auch dort beginnt schon der Umschwung.

P. DUHEM (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 545—589 und **23**, 193—266). „**Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. I. Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen. II. Die Umwandlungen des Schwefels.**“ Der erste Teil der Arbeit ist rein mathematisch und kann nicht im Auszuge wiedergegeben werden. Im zweiten Teile werden zunächst die mathematischen Erörterungen fortgesetzt und dann werden die Forderungen der Theorie an den Beobachtungen von GERNEZ an erhitztem Schwefel geprüft und auf das beste bestätigt gefunden. Hier soll nur ganz kurz das noch wenig bekannte Verhalten des erhitzten Schwefels geschildert werden. Der Erstarrungspunkt des geschmolzenen Schwefels ist nicht immer derselbe, sondern er ändert sich mit der Temperatur, bis zu welcher der Schwefel erhitzt war, und auch mit der Zeit, während welcher er auf eine gewisse Temperatur erhitzt war. Auch ist die Zeit von Einflufs, während welcher der Schwefel nach dem Schmelzen unterkühlt gehalten wurde, ehe man die Krystallisation einleitete. Die Erklärung für diese Erscheinungen ist die, dafs sich unter dem Einflufs der Hitze aus dem Schwefel die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation bildet, und zwar nähert sich die Menge derselben mit fortschreitender Zeit einem von der Temperatur abhängigen Maximum. Erstarrt dann der Schwefel, so bildet er ein scheinbar homogenes Gemisch der löslichen und der unlöslichen Modifikation. Das Verhältnis der löslichen Menge zur gesamten Menge bezeichnet der Autor als die „Konzentration“ des Schwefels. Ähnlich wie mit der Erstarrungstemperatur des geschmolzenen Schwefels verhält es sich nun auch mit der Umwandlungstemperatur des krystallisierten Schwefels, die also auch von der „Konzentration“ des Schwefels abhängig ist.

A. COLSON (*Compt. rend.* **124**, 502—504) hat die **Einwirkung von freien Basen auf Salze** studiert. Trocknes salzsaures **Diisobutylamin** absorbiert trocknes Ammoniak bis zu einem bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Druck, indem Diisobutylamin frei wird. Derselbe wird auch erreicht, wenn umgekehrt diese Base auf Chlorammonium einwirkt. Bei 0° ist $p = 4.0$ cm; bei $11^{\circ} = 5.3$ cm und bei $35^{\circ} = 8.5$ cm. Mit **Piperidin** und seinem salzsauren Salz beobachtet man analoge Erscheinungen, nur ist hier bei 0° $p = 75.9$ bis 76.2 cm. — Auch die **Dichlorhydrate** des Diisobutylamins und des Piperidins zeigen in Bezug auf Chlorwasserstoff einen wohl definierten, von der Temperatur abhängigen Dissoziationsdruck.

Wie Untersuchungen von SCHREINEMAKERS (*Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 83) gezeigt haben, können sehr komplizierte Verhältnisse eintreten, wenn man der Lösung eines durch Wasser zersetzlichen Doppelsalzes Wasser entzieht. Im Anschlufs hieran behandelt J. M. TALMADGE (*Journ. phys. Chem.* [1] 493—498) die Möglichkeiten, welche Platz greifen können, wenn die Lösung eines Doppelsalzes eingedampft wird, das Krystallwasser enthält, und von dessen Komponenten entweder beide, oder doch das eine ebenfalls Wasser enthält. Eine Entwässerung der Salze soll nach der Voraussetzung nicht eintreten. Experi-

mentelle Studien hat der Verf. an dem Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$ angestellt. Wird eine Lösung, aus der sich schon etwas von diesem Salz abgeschieden hat, weiter verdunstet, so verschwinden die Krystalle wieder: sie erscheinen aber wieder, sowohl wenn Wasser zugesetzt oder auch noch weiter entzogen wird. An der Hand graphischer Darstellungen lassen sich diese schwierigen Beziehungen leichter übersehen.

Wenn sich ein krystallwasserhaltiges Salz ($S.H_2O$) unverändert in einem Lösungsmittel, das nicht Wasser ist, löst, so kann seine Löslichkeit durch Zusatz kleiner Wassermengen nicht merklich beeinflufst werden, zerfällt aber das Salz nach dem Schema

$$(S.H_2O) \rightarrow S + H_2O,$$

so mufs seine Löslichkeit nach bekannten Gesetzen heruntergedrückt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus hat E. Bödtker (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 505—514) **den Einflufs des Wassers auf die Löslichkeit einiger krystallwasserhaltender Körper in Alkohol und Äther** untersucht. Die Löslichkeit von Kupferchlorid $CuCl_2.2H_2O$ in absolutem Alkohol wird bei steigendem Wasserzusatz erst kleiner dann wieder gröfser. Ist C_c die Konzentration des Kupfers, C_w die des Wassers, so ist anfangs dies Produkt $C_c.C_w$ nahe konstant, was so gedeutet werden kann, dafs das Salz anfangs nach dem Schema

$$CuCl_2.2H_2O \rightarrow CuCl_2.H_2O + H_2O$$

zerfällt. Ähnliche Resultate gaben auch andere Systeme.

β-Naphtolpikrat ist eine Verbindung, die in Lösung zum Teil in ihre Bestandteile zerfällt. Nach den Forderungen der Theorie mufs hier ein derartiges Gleichgewicht bestehen, dafs bei konstanter Temperatur das Produkt aus den Konzentrationen der Spaltungsprodukte u_1 und u_2 zur Konzentration des nichtgespaltenen Anteiles u in einem konstanten Verhältnis steht, also

$$u_1 \cdot u_2 = u \cdot k.$$

Das in Rede stehende Beispiel ist deshalb noch interessant und verwickelt, weil die Pikrinsäure und das Pikrat zudem noch in wässeriger Lösung stark elektrolytisch gespalten sind; es ist deshalb eingehend und mit bestem Erfolge von B. Kuriloff (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 90—94) studiert worden und die Resultate der Untersuchung sind in einer Arbeit „**Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Untersuchung organischer Additionsprodukte. Die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in wässeriger Lösung**“ mitgeteilt worden. Aus der Löslichkeitsvermehrung des β-Naphtols durch Zusatz von Pikrinsäure liefs sich die Menge des ungespaltenen Produktes in der Lösung nach bekannten Gesetzmäfsigkeiten herleiten und es zeigte sich, dafs die oben erwähnte Beziehung in der That bestand, wobei noch vereinfachend der Umstand hinzukam, dafs Pikrinsäure und Pikrat in der Lösung gleich stark ionisiert sind, wie aus der Leitfähigkeit hergeleitet werden konnte. — In einer weiteren Arbeit macht B. Kuriloff (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 547—551) Mitteilungen über die **Verbindung von Triphenylmethan mit Benzol.** Geht man vom Gleichgewicht „Benzol fest und Benzol flüssig“ aus und setzt steigende Mengen Triphenylmethan zu, so erhält man zunächst in bekannter Weise die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol durch Triphenylmethan, bis sich bei 4.2° neben Benzol auch die Verbindung $C_6H_6.CH(C_6H_5)_3$ abscheidet. Dieser Punkt, der Schnittpunkt der Schmelzkurve des Benzols und der Löslichkeitskurve der Verbindung, ist ein „vierfacher“ Punkt, denn es koëxistieren hier die 4 Phasen: Benzol

fest, Verbindung fest, Lösung und Dampf. Setzt man weiter Triphenylmethan zu, so verschwindet festes Benzol und man bewegt sich auf der Löslichkeitskurve der Verbindung in Benzol, auf welcher auch der Schmelzpunkt der Verbindung bei 78.2° liegt. Dann gelangt man bei 74.0° zu einem zweiten „vierfachen“ Punkt (Verbindung fest, Triphenylmethan fest, Lösung, Dampf), von welchem aus es weiter geht auf der Kurve der Schmelzpunktserniedrigung des Triphenylmethans durch immer kleiner werdende Mengen Benzol. — Eine dritte hierher gehörende Arbeit B. Kuriloff's (*Zeitschr. phys. Chem.* 23, 673—685) behandelt die Beziehungen von **β-Naphtol zu Pikrinsäure und von Benzol zu Pikrinsäure.** Giebt man zu β-Naphtol steigende Mengen von Pikrinsäure, so erhält man zunächst von 121° bis 116° die Schmelzpunktserniedrigungskurve des β-Naphtols, von 116° an, wo β-Naphtol, β-Naphtolpikrat, Lösung und Dampf koëxistieren, steigt die Erstarrungstemperatur bis 157°, während der Bodenkörper die Verbindung ist. Bei 157° hat das System die Zusammensetzung der Verbindung und erstarrt dementsprechend homogen. Von da an sinkt die Erstarrungstemperatur wieder bis 111°, wir bewegen uns uns auf der Schmelzpunktserniedrigungskurve der Verbindung, veranlafst durch überschüssige Pikrinsäure. Von 111° an geht es wieder aufwärts, der Bodenkörper ist Pikrinsäure, die Kurve also die Schmelzpunktserniedrigungskurve der Pikrinsäure. Wesentlich anders ist der Verlauf der Kurve bei dem System Benzol-Pikrinsäure, jedoch kann hierauf leider aus Raummangel nicht mehr eingegangen werden. Es soll zum Schlusse nur noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, wie wichtig derartige Untersuchungen für die Entscheidung mancher viel umstrittener Fragen der organischen Chemie sind. So würde z. B. eine einzige Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen optischer Antipoden den Entscheid bringen, ob racemische Verbindungen auch in flüssiger Form bestehen, resp. wie weitgehend sie zerfallen sind.

Die bekannten Nernst'schen Sätze über die Verteilung gelöster Stoffe zwischen mit einander nicht mischbaren Lösungsmitteln sind durch W. S. Hendrixson's (*Z. anorg. Chem.* 13, 73—80) **„Beiträge zur Kenntnis der Dissoziation in Lösungen“** weiter geprüft worden, und zwar für Fälle, welche dadurch komplizierter sind, dafs die gelösten Substanzen einmal ionisiert sind, weiter aber auch neben den einfachen Molekülen zusammengesetztere vorkommen. Als nicht mischbare Lösungsmittel dienten die Paare Wasser-Benzol und Wasser-Chloroform, die gelösten Substanzen waren Benzoësäure und Salicylsäure. Die Versuchsresultate ergaben sich in **vollständiger Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie**, und weiter erwies es sich auch als möglich, dafs die Verteilungen bei verschiedenen Temperaturen, bei 10 und bei 40°, bestimmt waren, die **Dissoziationswärmen** der beiden Säuren beim Übergang aus den doppelten in die einfachen Moleküle wenigstens angenähert zu berechnen. Ein Versuch mit Benzoësäure in Benzol ergab denn auch eine genügende Übereinstimmung mit der Rechnung. Der Wärmeverbrauch des Dissoziationsvorganges ist übrigens ein verhältnismäfsig beträchtlicher.

F. A. H. Schreinemakers (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 93—113) hat theoretische Erörterungen über das **Gleichgewicht bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können**, angestellt. Die Abhandlung enthält die Vorarbeiten für noch anzustellende experimentelle Untersuchungen. Es

wird später auf dieselbe zurückzukommen sein, wenn die angekündigten Untersuchungen vorliegen werden.

F. A. H. Schreinemakers (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 417—441) hat die **Gleichgewichte im System: Wasser, Natriumchlorid und Bernsteinsäurenitril** studiert. Wasser und Bernsteinsäurenitril verhalten sich gegen einander in Bezug auf die Löslichkeit ähnlich wie Äther und Wasser. Trägt man bei einer gewissen Temperatur oberhalb 18.5° wachsende Mengen des Nitrils in Wasser ein, so werden sie erst aufgelöst, dann erscheint neben der wässerigen Nitrillösung eine Lösung von Wasser in Nitril, dann verschwindet die wasserreichere Schicht, und schliefslich bleibt festes Nitril im Überschufs. Unterhalb 42° ist die wasserreichere Schicht die obere, oberhalb von 42° aber die untere, bei 42° sind beide Schichten gleich schwer und bei 55.5° mischen sie sich in allen Verhältnissen. Festes Nitril kann neben den beiden flüssigen Phasen nur bei 18.5° bestehen, bringt man aber noch Kochsalz hinzu, so steigt die Temperatur der Koëxistenz der 3 Phasen. Ist diese Temperatur durch steigenden Kochsalzzusatz auf 29° gekommen, so bleibt weiteres Kochsalz ungelöst, so dafs hier koëxistieren: 1. Dampf, 2. und 3. zwei flüssige Phasen, 4. Nitril, 5) Kochsalz. Steigert man die Temperatur weiter, so verschwindet das Nitril. Bei 145.5° gehen auch die beiden flüssigen Schichten in einander über. Bezüglich der graphischen Darstellungen mufs auf das Original verwiesen werden. In einer weiteren Abhandlung **über einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten** (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 648—666) setzt der Autor seine theoretischen Erörterungen fort. Ein Beispiel zeigt besonders schlagend, wie zweckdienlich die Anwendung der Phasenregel auf die Deutung von Erscheinungen ist, die bei den hier behandelten Gleichgewichtserscheinungen zur Beobachtung gelangen können, und es soll deshalb hier mitgeteilt werden. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* **9** [7], 537—550) hatte beobachtet, dafs man immer einen Alkohol von 91.8% erhält, wenn man Wasser und Alkohol mit überschüssigem Kaliumkarbonat schüttelt. Hierdurch war ja nun wieder einmal die Existenz eines „**Alkoholhydrats**" $C_2H_5OH.H_2O$ glänzend erwiesen! Denn dieses „Hydrat" verlangt 91.1 Wasser. Aber Lescoeur hatte die Rechnung ohne die Phasenregel gemacht: **drei Substanzen** sind vorhanden, Alkohol, Wasser, Kaliumkarbonat. Diese drei Substanzen bilden **vier koëxistierende Phasen**: 1. festes Salz, 2. wässerige Lösung, 3. alkoholische Lösung, 4. Dampf. Deshalb mufs hier nach der Phasenregel ein vollständiges Gleichgewicht vorliegen, d. h. **jede der Phasen hat eine bestimmte** (bei konstanter Temperatur) **unveränderliche, von den Mengenverhältnissen unabhängige Zusammensetzung.** Der konstante Gehalt der alkoholischen Schicht ist also lediglich eine Forderung der Phasenregel (hierauf hatte übrigens schon Bodländer gelegentlich eines Referates aufmerksam gemacht (*Chem. Centrbl.* [1897] **1**, 84), mit der Temperatur würde auch das „Hydrat" seine Zusammensetzung ändern, es würde etwa in $373C_2H_5OH.374H_2O$ übergehen.

Hier sind weiter zwei Abhandlungen von W. D. Bancroft (*Journ. Phys. Chem.* **1**, 414—425 und 647—668) über **Systeme mit zwei flüssigen Phasen** zu nennen.

J. B. Senderens (*Bull. soc. chim. Paris* [3] **15**, 208, 691, 991, 1241 und **17**, 271—286, vergl. auch weiter oben unter „Elektrochemie") hat schon seit längerer Zeit **Untersuchungen über Metallfällungen** ausgeführt. Der Autor hat mit

grofsem Fleifse ein sehr umfangreiches und zum Teil sehr wertvolles Material aufgehäuft, in der wissenschaftlichen Verwertung desselben ist er aber über das Aufstellen zum Teil sehr fragwürdiger Hypothesen nicht hinausgekommen, und doch hätte er leicht die schönen Früchte ernten können, wenn er seine Resultate einmal vom Standpunkte des modernen Physikochemikers unter fleifsiger Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der Salzlösungen und Fällungen betrachtet hätte. Die Entstehung von Legierungen auf feuchtem Wege, welche der Autor beobachtete, ist theoretisch und experimentell durch eine Arbeit klargestellt, welche im NERNST'schen Institute ausgeführt wurde (OGG.) Der Autor hat die Bildung solcher Legierungen beobachtet, als er Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle niederschlug. Der hierbei ebenfalls von ihm beobachtete Einflufs des Anions in der Lösung ist, wie sich ohne weiteres vorhersagen läfst, nur ein scheinbarer, indem die Wirkung des fällenden Metalles dadurch gleich zu Anfang unterdrückt wird, dafs es sich mit einer unlöslichen Schicht bekleidet (Hydrolyse). Die vorliegende Arbeit enthält durch ihr thatsächliches Material zum wenigsten viele dankenswerten Anregungen zu weiteren Untersuchungen in der eingeschlagenen Richtung, nur müfsten sie von einem anderen Standpunkte aus und namentlich auch mit anderen Hülfsmitteln in Angriff genommen werden.

In einer Antrittsvorlesung „**Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie**" hat F. W. KÜSTER (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 233—236 und 257—260) den Wert der ARRHENIUS'schen Hypothese für das Verständnis der Reaktionen und Operationen der analytischen Chemie an Beispielen erläutert und besonders den Einflufs hervorgehoben, welchen oft Neutralsalze auf den Verlauf von Reaktionen ausüben.

P. JANNASCH und E. KÖLITZ (*Z. anorg. Chem.* 15, 66—67) haben gelegentlich ihrer Arbeiten über **die Trennung von Chlor und Brom** (*Jahrb. Chem.* [1892], 76 f.) beobachtet, dafs die Oxydation von Bromiden durch Permanganat in essigsaurer Lösung durch Acetate verhindert wird. Die naheliegende Erklärung dieser Erscheinung, die sich vorhersagen liefs, haben die Autoren nicht gefunden. F. W. KÜSTER (*Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, 1897*) hat deshalb Veranlassung genommen, auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig die Theorie der Erscheinung an der Hand der gegenwärtigen Ansichten über die Natur der Salzlösungen zu entwickeln.

Eine Arbeit von FR. CARNEGIE und F. BURT (*Chem. News.* **76**, 174—175) über die **Wechselwirkung zwischen Ammoniumphosphat und Sublimat im Lichte der Ionisationstheorie der Lösungen** legt ein erfreuliches Zeugnis dafür ab, dafs auch unsere englisch sprechenden Fachgenossen mit bestem Erfolge anfangen, die Ionisationstheorie in der analytischen Chemie anzuwenden.

Auch P. DEGENER („Festschr. d. Herzogl. Techn. Hochschule Carolo-Wilhelmina" [Braunschweig 1897] S. 453—464) hat eine hierher gehörende Arbeit veröffentlicht: „**Über den Einflufs der Temperatur auf die Acidität einiger Säuren**". Der Verfasser untersuchte die Erscheinung näher, dafs manche Säuren beim Titrieren in der Kälte und in der Wärme sehr verschiedene Mengen Alkali zur Neutralisation gebrauchen. Die von ihm mitgeteilten Thatsachen sind zum Teil recht interessant, die Erklärungen hingegen, welche für die Erscheinungen gegeben werden, sind zum Teil recht bedenklich. Wenn der Autor gleich im Anfange seiner Mitteilung meint, es sei zur Zeit kaum zu erklären, dafs die schwache



Essigsäure mit Alkali neutrale Salze gebe, während die Salze der viel stärkeren Phosphorsäure alkalisch reagieren, so irrt er sich. Ebensowenig bedarf die Wirkung der Neutralsalze auf die Acidität der Säuren erst noch einer Erklärung. Das sind Verhältnisse, die durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes längst der exakten Behandlung zugänglich geworden sind. Der Autor hätte für seine Studien Hilfsmittel anwenden müssen, welche die Gleichgewichte der untersuchten Systeme nicht störten; Titration ist hier, wie jeder andere chemische Eingriff, ungeeignet.

H. Ley (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2192—2196) hat den Grad der **Hydrolyse von Salzlösungen** aus der Geschwindigkeit ermittelt, mit welcher Zucker in diesen Lösungen durch die vorhandenen Wasserstoffionen invertiert wurde. Aluminiumchlorid ist hiernach in $^1/_{32}$-norm. Lösung bei 100° zu 8.8 % hydrolysiert, in $^1/_{512}$-norm. Lösung aber etwa zu 41.8 %. Das Sulfat ist weniger gespalten. Alkalichloride drängen die Hydrolyse von Aluminiumchlorid zurück, vermutlich weil die Ionisation des Aluminiumchlorids durch die Vermehrung der Chlorionen erschwert ist. Auch Salze am Zink, Quecksilber und Kupfer wurden in analoger Weise untersucht. — G. Carrara und U. Rossi (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **6**, II, 208—216) bestimmten in ganz analoger Weise die **Hydrolyse von salzsauren Salzen einiger Basen mit gemischter Funktion** aus der Leitfähigkeit der Lösungen. Die Salze von Betaïn, Dimethylthetin u. s. w. erwiesen sich als fast vollständig hydrolysiert. Hier schliefst sich ferner eine Untersuchung derselben Autoren über die **Katalyse des Methylacetats durch Salze einiger Basen von gemischter Funktion an.** (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] **6**, II, 219—226.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Oxydation von Metallen wie Eisen, Aluminium oder Zink in luft-, d. h. sauerstoffhaltigem Wasser verzögert wird durch die Gegenwart alkalisch reagierender Salze (Carbonate, Phosphate, Borate, Nitrite), während neutrale Salze (Chloride, Bromide, Jodide, Chlorate, Nitrate und Sulfate) diese Oxydation beschleunigen. Nach unserer modernen Ausdrucksweise begünstigen also Hydroxylionen den Vorgang. In einer Arbeit „**Über die sogenannte Autoxydation**" erklärt nun R. Ihle (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 114—120) diese Thatsache dadurch, dafs nach der Nernst'schen Formel zur Berechnung elektromotorischer Kräfte die vorhandenen Hydroxylionen den gelösten Sauerstoff an der Ionenbildung behindern, durch diese Behinderung wird aber auch in leicht zu übersehender Weise der Übergang des Metalles in den Ionenzustand erschwert. Die beschleunigende Wirkung der Neutralsalze ist nach Ansicht des Autors eine „katalytische". Der Referent fafst den Vorgang anders auf. Das Metall, z. B. Eisen, verdrängt durch Massenwirkung infolge seiner Ionisationstension einen Teil der Kationen, z. B. Kaliumionen, aus der Lösung, bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Die so frei gewordenen Kaliumatome mögen mit dem metallischen Eisen eine feste Lösung (Legierung) geben, sie werden aber auch in unendlich kleiner Konzentration frei in der Lösung vorhanden sein. Die so in die Lösung gelangten Eisenionen können nun mit den vorhandenen Hydroxylionen unterhalb des Löslichkeitsproduktes des Eisenhydroxyds bleiben, sie können dieses Löslichkeitsprodukt aber auch übertreffen, und dann wird die Autoxydation rasch vorschreiten. So entsteht die scheinbar katalytische Wirkung. — Durch ähnliche Betrachtungen, wie die oben angeführten, vermag der Autor noch einige interessante Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, das bald als Oxydationsmittel, bald als Reduktions-

mittel wirkt, in einfachster Weise zu erklären. All diese Ausführungen zeigen so recht die unendliche Überlegenheit moderner Betrachtungsweise gegenüber dem früheren Standpunkte — hier fesselndste Durchsichtigkeit, verstandener Zusammenhang der Erscheinungen, dort einzelne Thatsachen, öde, leere Thatsachen. — —

S. F. Taylor (*Journ. Phys. Chem.* **1**, 542—46) hat die **Verteilung von Essigsäure zwischen Chloroform und Wasser** studiert. Ist Z_1 die Essigsäure in der Gewichtseinheit Wasser und Z_2 die Essigsäure in der Gewichtseinheit Chloroform, so ist mit großer Annäherung

$$0.88 \log Z_2 - \log Z_1 = \log K,$$

worin K eine Konstante ist.

Eine Arbeit Tanret's (*Compt. rend.* **124**, 463—466) über die **Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nitrate bei Gegenwart von Äther** ist in zweierlei Hinsicht interessant, denn einmal bringt sie, allerdings ohne daſs der Autor sich dessen bewuſst geworden ist, recht wertvolle Bestätigungen für die Brauchbarkeit unserer gegenwärtigen Theorie der Salzlösungen, und zweitens zeigt sie, daſs unseren Fachgenossen jenseits des Rheines — sehr zu ihrem Schaden — diese Theorie immer noch etwas ganz Fremdes geblieben ist. Wäre letzteres nicht der Fall, so würde ihnen nicht so leicht, wie es im vorliegenden Falle geschehen ist, die schönsten Resultate ihrer Arbeiten entgehen, und sie würden nicht so oft in die Lage kommen, zur Erklärung von Einzelerscheinungen alle möglichen, unkontrollierbaren Spezialannahmen machen zu müssen. Das Verteilungsverhältnis der Salpetersäure zwischen Äther und Wasser wurde ermittelt für Salpetersäure von

0.25 %	zu 1 : 160	10 %	zu 1 : 17
0.50 %	zu 1 : 100	18 %	zu 1 : 12
1.0 %	zu 1 : 66	40 %	zu 1 : 10
2.0 %	zu 1 : 42	45 %	zu 1 : 8,5

Daſs das Verteilungsverhältnis mit fortschreitender Verdünnung immer kleiner werden würde, war zu erwarten, da für die Verteilung ja wesentlich auch die nicht ionisierten Moleküle der Säure in Betracht kommen. Dementsprechend muſs auch das Verteilungsverhältnis zu Gunsten des Äthers verschoben werden, wenn die Ionenspaltung im Wasser durch Zusatz von Nitraten zurückgedrängt wird. Der Autor hat diesen Einfluſs der Nitrate konstatiert, ohne ihn jedoch verstanden zu haben. Charakteristisch für seinen Standpunkt ist es, daſs er die Wirkung nicht äquivalenter, sondern gleicher Mengen der Nitrate mit einander vergleicht. Die Annahmen, welche schlieſslich der Autor zur „Erklärung" seiner Resultate macht, sind eben so gekünstelt, wie handgreiflich falsch. Wenn er sich entschlieſsen könnte, einmal die betreffenden Kapitel in Nernst's „Theoretischer Chemie" (S. 428) durchzulesen, würde es ihm wie Schuppen von den Augen fallen, und er wäre im stande, die Resultate seiner Untersuchung wirklich wissenschaftlich zu verwerten.

Die Geschwindigkeit von Vorgängen, welche, wie z. B. die Zuckerinversion, durch die „katalytische" Wirkung von Wasserstoffionen bewirkt werden, sollte der Konzentration der gegenwärtigen Wasserstoffionen streng proportional sein. Dieser Forderung der Theorie schlossen sich die bisherigen Beobachtungsresultate aber nicht ganz an. Um zu sehen, ob diese Abweichungen nicht etwa nur auf vermeidbaren Fehlerquellen beruhen, hat W. Palmaer (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**,

492—504) neue, sehr sorgfältige Versuche „**Über das Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen**“ angestellt. Von der Konzentration der Wasserstoffionen $n = 0.001$ bis $n = 0.01$ war das Verhältnis Inversionsgeschwindigkeit: Konzentration sehr nahe konstant, nämlich 0.1844 bis 0.1863. Für $n = 0.0939$ ist aber das Verhältnis schon recht merklich gröfser, nämlich gleich 0.2078. Diese zu starke Wirkung der gröfseren Konzentrationen wird der „Neutralsalzwirkung“ der nicht dissoziierten Moleküle zugeschrieben.

H. Goldschmidt und C. Wachs (*Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 353—365) machten sehr interessante Mitteilungen über **Anilidbildung**. Ausgehend von der Annahme, dass Anilinsalze in Anilinlösung in Anilin und die freie Säure gespalten seien (*Z. anorgan. Chem.* **15**, 365), kommen die Autoren zu dem Schlufs, dafs die Anilidbildung

$$C_6H_5NH_2 + CH_3CO_2H = C_6H_5NH - CH_3CO + H_2O$$

und die Esterbildung

$$C_2H_5OH + CH_3CO_2H = C_2H_5 - CH_3CO_2 + H_2O$$

analog verlaufen müfsten. Es ergab sich denn auch zunächst, dafs die Reaktion auch in den Fällen, wo das Anilin in sehr grofsem Überschufs vorhanden war, als eine solche zweiter Ordnung verlief, was, analog wie bei der Esterbildung, durch Autokatalyse zu erklären wäre. Durch Zusatz starker fremder Säuren wird die Reaktion beschleunigt und zu einer solchen erster Ordnung. Jedoch wirken die Säuren nicht nach Mafsgabe ihrer „Stärke“, indem Bromwasserstoff nicht mehr beschleunigt, als Pikrinsäure. Wasser wirkt immer verzögernd. Da sich nun Wasser bei der Reaktion bildet, ist erklärt, dafs die Konstanz der „Konstanten“ stellenweise zu wünschen übrig läfst.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über **Oxydasen** (*Jahrb. Chem.* **1896**, 170) war G. Bertrand auf den Gedanken gekommen, dafs das **Mangan** bei den hier in Rede stehenden Sauerstoffübertragungen eine sehr wichtige Rolle spiele (*Compt. rend.* **124**, 1032—1035). Er hat deshalb eingehende Studien „**Über die oxydierende Wirkung der Manganosalze und über die chemische Konstitution der Oxydasen**“ angestellt (*Compt. rend.* **124**, 1355—1358). Die Manganosalze vermitteln ganz allgemein die Übertragung von freiem Sauerstoff auf oxydabele Körper. 1 g Hydrochinon mit 100 mg Mangan, in Form eines Salzes, in 100 ccm Wasser gelöst, absorbierte von freiem Sauerstoff bei Gegenwart von

Mangannitrat	1.5 ccm	Manganacetat	15.7 ccm
Mangansulfat	1.6 ccm	Mangansalicylat	16.3 ccm
Manganchlorür	1.8 ccm	Manganlactat	17.6 ccm
Manganformiat	7.4 ccm	Mangangluconat	21.6 ccm
Manganbenzoat	15.3 ccm	Mangansuccinat	22.1 ccm

Die Salze ordnen sich also ihrer Wirksamkeit nach ungefähr in der umgekehrten Reihe der Stärke ihrer Säuren, es ist also offenbar, dafs die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung eine wichtige Rolle spielt. Gewisse Vorgänge zwischen dem freien Sauerstoff und dem Manganoion (resp. dessen Umsetzungsprodukte mit den Hydroxylionen), die relativ schnell verlaufen, dürften dann die Oxydation des Hydrochinons „katalytisch“ beschleunigen.

In einer Arbeit „**Über die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Karbonylsulfids**“ teilt G. Buchböck (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 123—156) mit, dafs der fragliche Vorgang in wässeriger Lösung als Reaktion erster Ordnung verläuft

$$COS + aq \rightarrow CO_2 + H_2S + aq.$$

Säurezusatz verkleinert die Reaktionsgeschwindigkeit, um so mehr, je konzentrierter die Säuren sind, und um so mehr, je stärker sie sind, jedoch steht die Verlangsamung der Reaktion und die Konzentration der Wasserstoffionen nicht in einfachem Verhältnis. Auch Salze verzögern die Reaktionen, während Harnstoff und Glycerin etwas beschleunigend wirken. Der Temperatureinflufs ist nach der VAN'T HOFF'schen Formel berechenbar.

A. A. NOYES und R. S. WASON (*Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 210—221) haben die **Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure** untersucht. Sind die anfangs vorhandenen Mengen Eisenchlorür A, Kaliumchlorat B und Salzsäure C, die zur Zeit t umgewandelten Mengen x, so ergiebt sich in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = C_3\,(A-x)\,(B-x)\,(C-x),$$

der Ausdruck C_3 konstant. Die Reaktion ist also eine solche dritter Ordnung, während man nach der üblichen Umsetzungsgleichung

$$6Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + 6H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 3H_2O$$

einen Vorgang dreizehnter Ordnung erwarten sollte! Auch die nicht fern liegende Annahme, dafs nur der erste Schritt der Reduktion der Chlorsäure einer mefsbaren Zeit bedarf (*Z. anorgan. Chem.* **15**, 366, Jodwasserstoff—Bromsäure), führen zu einer Reaktion fünfter Ordnung:

$$2Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + 2H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + ClO_2' + H_2O.$$

Um nun zu erklären, dafs die Reaktion thatsächlich eine solche dritter Ordnung ist, glauben die Autoren annehmen zu sollen, dafs das Ferroion zweiatomig ist und die Wasserstoffionen in erster Instanz nur katalytisch wirken, so dafs der wirklich gemessene Vorgang wäre

$$Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + ClO_3' = Fe_2O^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + ClO_2'$$

oder

$$Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + ClO_3' + H_2O = 2FeOH^{\cdot\cdot} + ClO_2',$$

während darauf augenblicklich die basischen Ferriionen $Fe_2O^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ resp. $FeOH^{\cdot\cdot}$ von der Salzsäure neutralisiert würden. (? Der Referent glaubt, dafs der gemessene Vorgang der folgende ist:

$$2Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + ClO_2' + O'').$$

Schliefslich wurde auch noch der Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion untersucht. Die Reaktionskonstanten nahmen mit der Temperatur rasch zu, und zwar erwies sich von 0 bis 50° der Ausdruck

$$\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

konstant, wenn T_1 und T_2 die Temperaturen, K_1 und K_2 die zugehörigen Konstanten sind. Der Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit aller Reaktionen ist von derselben Grössenordnung.

W. P. JORISSEN (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 667—672) lieferte einen Beitrag zu dem wunderbaren und noch so ganz unaufgeklärten Kapitel der **Sauerstoffaktivierung** (*Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 413). Schon FRIEDRICH MOHR hatte beobachtet, dafs Natriumarsenitlösung bei Gegenwart von viel Natriumbikarbonat gegen Luftsauerstoff beständig ist, dafs es aber bei Gegenwart von Natriumsulfit zugleich mit diesem oxydiert wird. Der Verfasser hat nun gefunden, dafs auch unter den wechselndsten Bedingungen immer äquivalente Mengen von Arsenit und Sulfit oxydiert werden, so dafs also das Sulfit ebensoviel Sauerstoff

aktiviert, als es selbst aufnimmt. Analog oxydieren auch Permanganate, Chromate und Chlorate Substanzen, die sie für sich allein nicht zu oxydieren vermögen, wenn andere, leicht oxydabele Stoffe mit oxydiert werden können.

F. Zecchini (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **6**, 149—154) hat gelegentlich seiner Studien über die **Einwirkung von in organischen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Zink** gefunden, dafs eine **ätherische** Lösung von Chlorwasserstoff in der Zeiteinheit mit Zink mehr Wasserstoff entwickelt, als jede andere Lösung. Er sieht hierin einen Widerspruch mit der Ionentheorie, indem die Energie der Säuren durch den Grad der Ionenspaltung bestimmt sei, die ätherische Lösung aber nicht leite, also auch keine Ionen enthalte. Des Rätsels Lösung ist natürlich die, dafs man im Hinblick auf die Verschiedenheit der Medien aus der Geschwindigkeit nicht ohne weiteres auf den einen Faktor der „Energie“ schliefsen kann.

A. A. Noyes und W. R. Whitney (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 689—692) nehmen an, dafs die **Geschwindigkeit, mit welcher sich weitere Mengen einer Substanz in einer noch nicht gesättigten Lösung lösen**, proportional ist der Differenz im Gehalt x der vorhandenen und der gesättigten Lösung S, also

$$\frac{dx}{dt} = K(S-x) \text{ oder } \frac{1}{t}\ln\frac{S}{S-x} = K.$$

Versuche mit Bleichlorid und Benzoësäure ergaben in der That die erforderliche Konstanz des Ausdruckes.

Verfolgt man den Zustand von Seignettesalz bei steigender Temperatur dilatometrisch, so zeigt, wie J. Docters van Leeuwen (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 33—35) in einer Arbeit „**Über die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung**“ mitteilt, die Kurve bei 55° einen Knick. Dieser Knick ist dadurch erklärt, dafs bei dieser Temperatur das Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat) in Kaliumtartrat und in Natriumtartrat zerfällt. Dieselbe Umwandlungstemperatur von 55° ergiebt sich denn auch aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurven für Seignettesalz, für Seignettesalz + Kaliumtartrat, für Seignettesalz + Natriumtartrat, und für Natrium + Kaliumtartrat. Hiernach können bei 55° koëxistieren: 1. Seignettesalz; 2. Kaliumtartrat; 3. Natriumtartrat; 4. Lösung und 5. Dampf. Es handelt sich hier demnach um einen fünffachen Punkt. Eine Folge dieser Verhältnisse ist es, dafs Seignettesalzlösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade Natriumtartratkrystalle absetzt. Das entsprechende Ammoniumseignettesalz verhält sich ganz analog, nur liegt seine Umwandlungstemperatur etwas höher, nämlich bei 58.5°. — Auch das **racemische saure äpfelsaure Ammonium** erleidet nach F. B. Kenrick (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1749—1757) bei 75° eine plötzliche Aenderung, indem die monoklinen Krystalle teilweise schmelzen und rhombische Krystalle auftreten. Es war möglich, dafs bei dieser Temperatur das krystallwasserhaltige Racemat in krystallwasserfreies Racemat und dessen Lösung übergeht (ähnlich wie das Glaubersalz):

$$\mathrm{r(NH_4.C_4H_5O_5.H_2O)_2 = r(NH_4.C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O},$$

es konnte aber auch sein, dafs das feste, neu auftretende Salz ein Gemenge der aktiven Malate war:

$$\mathrm{r(NH_4.C_4H_5O_5.H_2O)_2 = dNH_4.C_4H_5O_5 + lNH_4.C_4H_5O_5 + 2H_2O}.$$

Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dafs die zweite Möglichkeit thatsächlich eintritt. Dilatometrisch ergab sich die Umwandlungstemperatur des r-Salzes mit und ohne Zusatz von l-Salz unverändert zu 71.8 bis 72.8°. Bei

den Löslichkeitsversuchen ergaben sich Schwierigkeiten, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

Nach Beobachtungen von GERNEZ (*Compt. rend.* **95**, 1278 [1882]) ist die **Erstarrungsgeschwindigkeit** von Phosphor und Schwefel proportional der Unterkühlung. G. TAMMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 326—328; siehe auch J. FRIEDLÄNDER und G. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 152—159) stellt nun die folgende Überlegung an: Während des Erstarrungsvorganges mufs an der Grenzschicht zwischen festem Stoff und überkalteter Flüssigkeit dieselbe konstante Temperatur herrschen, nämlich die des Schmelzpunktes, unabhängig vom Grade der Überkaltung. Infolgedessen ist nicht abzusehen, warum die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase verschiebt, von der Badtemperatur abhängen sollte. Nun beobachtet man aber thatsächlich bei geringeren Unterkühlungen (z. B. bis zu solchen von 15°) Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Grade der Unterkühlung, während bei stärkeren Unterkühlungen (15—30°) diese Abhängigkeit verschwindet. Der Autor erklärt die zuerst zu beobachtende Abhängigkeit durch kleine Verunreinigungen, die bei der kleinen Unterkühlung von der krystallisierenden Substanz ausgeschieden werden, bei starker Unterkühlung jedoch umschliefsen die Krystalle die Unreinigkeiten, die dadurch unwirksam werden. Ist die Unterkühlung so grofs, dafs die Krystallisationswärme nicht mehr ausreicht, das System bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen, so nimmt bei weiterer Unterkühlung die Erstarrungsgeschwindigkeit ab.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs **Salzsäure** auf **metallisches Natrium bei —80** „nicht einwirkt“. E. DORN und B. VÖLLMER (*Wied. Ann.* **60**, 468—477) haben nun den Grund dieser auffallenden Erscheinung ausfindig zu machen gesucht. Die Salzsäure ist bei -80° noch sehr weitgehend ionisiert, Mangel an Wasserstoffionen kann demnach nicht die Ursache des Ausbleibens der Reaktion sein. Die elektromotorische Kraft Na | HCl | Pt bei -80° ist 3.018 Volt, Zn | HCl | Pb zeigt bei -80° 1.172 Volt, wenn beide Metalle gekühlt sind, 1.187 Volt, wenn nur das Zink gekühlt ist, 1.479 Volt, wenn nur Platin gekühlt ist, und 1.450 Volt bei 13°. Die grofse elektromotorische Kraft bei -80° beweist, dafs die chemische Wirkung der Salzsäure auf Natrium auch bei -80° noch mit ungeschwächter Kraft besteht, dafs das Natrium aber dennoch scheinbar nicht angegriffen wird, ist eben nur eine Folge der grofsen Verlangsamung der Reaktion.

Chemische Verwandtschaft.

In einer Abhandlung über die **Titration karbonathaltiger Laugen** hatte F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **13**, 127) eine neue Theorie der Wirkung des **Methylorange als Indikator** aufgestellt. Nach dieser Theorie spielen nicht Ionisationsvorgänge an der Sulfogruppe des Farbstoffes eine wesentliche Rolle bei dem Farbumschlage des Indikators, vielmehr tritt der Farbumschlag dadurch ein, dafs an eines der Stickstoffatome des Moleküles — vermutlich an die Dimethylamidogruppe — ein Wasserstoffion addiert wird. Ist diese Auffassung richtig, so mufs auch die Muttersubstanz des Methylorange, welcher die Sulfogruppe fehlt, also das Dimethylamidoazobenzol, denselben Farbenumschlag zeigen. Und das ist nach einer Untersuchung von G. LUNGE und ED. MARMIER (*Zeitschr.*

angew. Chem. 1897, 3—4) in der That der Fall, und zwar wird durch die Resultate dieser Untersuchung die Auffassung KÜSTER's nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestätigt, indem sich die Muttersubstanz etwas weniger empfindlich als Indikator erwies, als die Sulfosäure, ganz wie es die Theorie vorhersehen liefs.

Hilfsmittel.

Eines der wichtigsten Hilfsmittel für den Elektrochemiker ist das **Normalelement nach Clark**; es ist deshalb von Interesse, dafs H. L. CALLENDAR und H. T. BARNES (*Proc. Roy. Soc. London* **62**, 117—152) ausführliche Untersuchungen über **die Veränderung der elektromotorischen Kraft verschiedener Formen des Clarkelementes mit der Temperatur und mit der Konzentration der Lösung** angestellt haben, auf welche hiermit verwiesen sei.

Da sich die LINDE'sche Luftverflüssigungsmaschine auch schon in chemischen Instituten einzubürgern beginnt, wird ein von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **60**, 463—467) beschriebenes **Thermometer für sehr tiefe Temperaturen** Interesse erwecken, das bis -190°, dem Siedepunkt der flüssigen Luft, benutzbar ist. Die Füllung besteht aus Petroläther.

Bei der gegenwärtig herrschenden Vorliebe für elektrochemische Versuche dürfte eine **für die Vorlesung und für kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens** Interesse erwecken, die von F. W. KÜSTER und F. DOLEZALEK (*Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 329—330) konstruiert und beschrieben worden ist. Der Ofen besteht nur aus gebranntem Kalk und kann fast kostenlos mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln in kürzester Zeit hergestellt werden. Calciumkarbid und ähnliche Produkte lassen sich in dem Ofen als Vorlesungsversuch in kurzer Zeit und in beträchtlichen Mengen herstellen. — Auch A. E. BONNA und E. LEKOYER (*Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 479) haben einen „**Elektrischen Ofen für den Laboratoriumsgebrauch**" beschrieben, der allerdings weniger einfach und billig herzustellen, aber dafür auch dauerhafter ist, als ein Ofen aus Kalk. Weiter hat noch D. HELBIG (*Atti Rend. Accad. dei Lincei Roma* **6** [5], I, 314—315) einen **röhrenförmigen elektrischen Ofen** angegeben, der unter Umständen gute Dienste leisten kann.

Von grofser Bedeutung für den Physiko-Chemiker sind die von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **60**, 315—332) gemachten Mitteilungen „**Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung**". Aus den Darlegungen geht hervor, dafs man bei Widerstandsmessungen in Zukunft in der Regel schon mit sehr kleinen Elektroden auskommen wird.

W. STROUD und J. B. HENDERSON (*Phil. Mag.* **43** [5], 19—27) haben eine, wie es scheint, recht brauchbare **Methode zur Bestimmung elektrolytischer Leitfähigkeiten mit Gleichstrom** angegeben. Zwei gleiche Widerstände von 1000 Ohm und zwei Widerstandsgefäfse von gleicher Form und mit gleichen Elektroden, aber von verschiedener Länge, sind zu einer WHEATSTONE'schen Brücke kombiniert, in deren Brückendraht ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet ist. In den Zweig des kürzeren Widerstandsgefäfses wird so lange Widerstand zugestöpselt, bis das Galvanometer stromlos ist. Die Spannung der Stromquelle beträgt 30 Volt.

Lord Kelvin (*Zeitsch. Instrum. Kunde* 7, 122) hat einen einfachen und doch zuverlässigen Apparat beschrieben zur Messung der Dampfdruckdifferenz zweier Flüssigkeiten.

E. Beckmann (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 238—256 und 22, 609—618) hat wieder Neuerungen an seinen Molekulargewichtsbestimmungsapparaten beschrieben. Zunächst ermöglicht ein elektromagnetischer Rührer und auch noch ein anderer Rührer mit Quecksilberverschlufs vollständigen Luftabschlufs des Gefriergefäfses, was z. B. bei stark hygroskopischen Lösungsmitteln von Vorteil ist. Weiter wird ein neues Siedegefäfs beschrieben, und als Füllmaterial haben sich aus Platindraht zusammengebogene Tetraëderchen sehr gut bewährt. — Auch P. Fuchs (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 72—76) hat Abänderungen am Beckmann'schen Siedeapparate getroffen, ebenso W. Meyerhoffer (*Zeitschr. phys. Chem.* 22, 619—625) am Beckmann'schen Gefrierapparate.

In einer Veröffentlichung „Vorarbeiten zu einer Untersuchung über Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden" teilen Victor Meyer und Max von Recklinghausen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1926—1935) mit, dafs es ihnen nach langen Mühen gelungen ist, ein Material zu finden, das auch den extremen Hitzegraden des Wassergasofens stand hält und bei dieser weit über dem Schmelzpunkt des Platiniridiums liegenden Temperatur sogar gasdicht bleibt. Dieses Material ist der Magnesit von Veitsch in Steiermark, der mit kalt gesättigter Magnesiumchloridlösung angerieben zu Hohlkörpern geformt und dann gebrannt werden kann.

Das zuerst von Bakhuis Roozeboom zur graphischen Darstellung von Änderungen in Dreiphasensystemen benutzte Dreieckdiagramm ist von W. D. Bancroft (*Journ. phys. Chem.* 1, 403—410) eingehend diskutiert worden. Die Entwickelungen des Verf. werden für solche, die sich des Diagrammes bedienen wollen, sicher von Nutzen sein.

Bücherschau.

Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, von H. Biltz. (Berlin, Fischer's medizinische Buchhandlung) 170 Seiten mit 44 Figuren im Text, geh. 3.60 Mark.

Wenn auch nicht gerade ein Mangel an Büchern besteht, welche Anleitung zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen geben, so wird man doch die soeben erschiene Schrift von H. Biltz gern zur Hand nehmen. Hat sich doch der Verfasser als eifriger und erfolgreicher Bearbeiter des von dem Buche behandelten Gebietes seit Jahren vorteilhaft bekannt gemacht. Man darf deshalb erwarten, in dem Buche die Schätze langjähriger Erfahrung niedergelegt zu finden. Und diese Erwartung täuscht den Leser nicht. Selbst derjenige, welcher schon durch längere Übung mit den verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bekannt geworden ist, wird mit Vorteil die Anleitung Biltz' zu Rate ziehen. Aber nicht nur die eigenen reichen Erfahrungen übermittelt der Autor dem Leser, er macht sein Buch noch durch zahlreiche Litteraturnachweise besonders wertvoll. — Versehen von Belang sind dem Referenten nicht aufgefallen. Nur S. 6 ff. ist die Korrektur des verdrängten Luftvolums bezüglich der Tension des Wasserdampfes nicht korrekt. Da nämlich die Verdampfungsbirne nicht mit trockener Luft gefüllt ist, sondern mit Luft aus dem Arbeitsraum, so wäre bei der Korrektur die Differenz zwischen der Tension des gesättigten Wasserdampfes und der Tension des Dampfes in der Zimmerluft zu setzen. In chemischen Arbeitsräumen beträgt die relative Feuchtigkeit nach den Erfahrungen des Referenten meist über 50 $^0/_0$, man erhält deshalb richtigere Werte, wenn man bezüglich der Feuchtigkeit gar nicht korrigiert, als wenn man die ganze Tension in Abzug bringt. Für die Praxis wird es genügen, immer die halbe Tension in Rechnung zu setzen. — Der Ausdruck Seite 37, „dafs die Vergasung nahe dem Siedepunkt nicht vollkommen vor sich geht", könnte zum wenigsten zu bösen Mifsverständnissen Veranlassung geben. — Dafs der Autor als Einheit für seine Gasdichtezahlen immer noch auf die atmosphärische Luft zurückgreift, ist sehr zu bedauern. Man sollte doch diese für den Chemiker ganz wertlosen Zahlen endlich fallen lassen! (Vergl. W. Ostwald, *Allgem. Chem.* **1**, 163 ff. und F. W. Küster, *Diese Zeitschr.* **14**, 255.)

F. W. Küster.

Traité élémentaire de Mechanique chimique fondée sur la Thermodynamique, von P. Duhem. Band. 2. (Paris, bei A. Hermann; 378 Seiten.) 12 Frcs.

Der erste Band des vorliegenden Werkes (Chemische Mechanik in elementarer Darstellung gegründet auf die Thermodynamik) ist vor 2 Jahren erschienen. Der soeben ausgegebene zweite Band behandelt im dritten Buche auf Seite 1—127 die Verdampfung und analoge Veränderungen; im vierten Buche auf Seite 129—233 den Zusammenhang zwischen flüssigem und gasförmigem Zustande und im fünften Buche auf Seite 235—369 die Dissoziation in Systemen von Gemischen vollkommener Gase.

Der ebenso durch seine bahnbrechenden wissenschaftlichen Untersuchungen, wie auch durch seine Meisterschaft in der Darstellung bekannte Verfasser erwirbt sich durch die Herausgabe des vorliegenden Werkes um die Förderung der Wissenschaft und um die Verbreitung gründlicher, physikalisch-chemischer Kenntnisse gleich grofse Verdienste. Es wäre wohl zu wünschen, dafs das Buch durch Ausgabe einer Übersetzung ins Deutsche auch den deutschen Studierenden zugänglicher gemacht würde. *F. W. Küster.*

C. F. Plattner's Probierkunst mit dem Lötrohre. Eine vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage von F. Kolbeck (Leipzig, bei J. A. Barth) XVI und 488 Seiten; 72 Abbildungen. br. 10 Mark, geb. 11 Mark.

Die alte Kunst des Lötrohrblasens ist bei den Chemikern sehr in Verfall geraten, hat doch der Referent noch vor kurzem ein preufsisches Universitätslaboratorium kennen gelernt, in welchem das Lötrohr ganz abgeschafft war, ohne etwa durch zweckentsprechende Benutzung der Bunsenflamme wenigstens zum Teil ersetzt zu sein. Wenn es nun auch durchaus gerechtfertigt erscheint, dafs der Chemiker im allgemeinen dem Lötrohr und seiner Benutzung nicht mehr die Aufmerksamkeit widmet, wie früher, so kann unter Umständen das so unscheinbare Instrument doch die besten Dienste leisten. Wer aber ihrer bedarf, kann keine gründlichere und trefflichere Anleitung zur Probierkunst mit dem Lötrohre finden, als das mit einem ungewöhnlichen Mafs von Hingebung und Sachkenntnis geschriebene Buch Kolbeck's, das auch in Bezug auf die äufsere Ausstattung den verwöhntesten Anforderungen gerecht wird.

F. W. Küster.

Chemie: Anorganischer Teil, von Jos. Klein. 2. Auflage, Band 37 der Sammlung. Göschen, Leipzig, 1897. 163 Seiten.

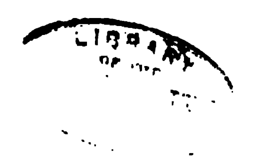
Für den niedern Preis von 80 Pfg. wird ein in Auswahl, Einteilung und klarer Durchführung gleichmäfsig vorzüglicher Extrakt des behandelten Wissenszweiges geboten, der den neuesten Ansichten und Errungenschaften gerecht wird. Besonders zur Repetition ist das sauber ausgestattete Werkchen sehr geeignet. *Feist.*

Das chemische Praktikum, von E. Deunert. Godesberg, Schlosser, 1897. 45 Seiten.

Dieser „Leitfaden“ soll Schülern der drei obersten Gymnasial- oder Realgymnasialklassen methodische Anleitung geben, das im chemischen Unterricht Gehörte durch eigene Versuche im Schullaboratorium oder zu Hause eingehender zu verstehen und die Beobachtung zu schärfen. Die Angaben für die einzelnen Versuche sind kurz gefafst und durch knappe Fragen und Bemerkungen wird auf die aus dem Experiment zu ziehenden Schlufsfolgerungen hingeleitet. Die Pensa der zwei ersten Jahreskurse sind propedeutisch; die Versuche in der Art, wie im englischen College-Laboratorium im ersten Jahre „General chemistry“ getrieben wird. Das dritte Jahr wird auf quantitative Analyse verwandt. In einem eventuellen vierten Kursus folgen schwerere qualitative Analysen und Darstellung einiger anorganischer Präparate. Im „Selbstunterricht“ — dem das Büchlein ebenfalls dienen soll — wird es auch neben einem guten Lehrbuch nur in seltenen Fällen gute Früchte erzeugen helfen, denn persönliche Anleitung ist für das Experimentieren schwer zu entbehren. Sie kommt auf der Hochschule auch noch früh genug. *Feist.*

Grundzüge der Chemie und Mineralogie, von R. Arendt. 6. Auflage. 409 Seiten. Hamburg, Leopold Voss, 1897.

Den Anhängern der Lehrmethode des Verfassers wird auch die neue Auflage des weitverbreiteten Werkes willkommen sein. Neu aufgenommen ist darin ein Kapitel (15 Seiten) über „Die wichtigsten Mineralien und Gesteine nach ihrer chemischen Zusammensetzung geordnet“ (mit ca. 90 Abbildungen von Krystallmodellen, Mineralien und Gesteinen und einer Buntdrucktafel), worin besonders die technischen, künstlerischen und geologisch wichtigen Mineralien und ihre Anwendungsweise beschrieben sind; ferner ein Kapitel über das periodische System der Elemente. (3 Seiten.) Neu bearbeitet ist namentlich das Kapitel über die Salze, speziell die Silikate und ihre technische Verwendung, sowie in beschränkterem Umfange noch mehrere andere Kapitel. — In der nächsten Auflage dürften vielleicht auch einige kurze Andeutungen über die modernen Anschauungen über verdünnte Salzlösungen angebracht sein, sowie die Erwähnung wenigstens von Argon, Helium, Stickstoffwasserstoff, Hydrazin u. a. m. *Feist.*



Über die Reduktion der Thiosulfate zu Sulfiten durch einige Salze in alkalischer Lösung.

Von

R. F. Weinland und A. Gutmann.

Das Verhalten der Thiosulfate gegen Salze wurde bis jetzt vorwiegend in neutraler und sauerer Lösung untersucht. Es erschien möglich, daſs gewisse reduzierende Salze, wie Arsenite, Antimonite u. a., im stande sein könnten, den Thiosulfaten unter deren Reduktion zu Sulfiten ein Atom Schwefel zu entreiſsen und dabei in Sulfoxysalze der höheren Oxydationsstufe überzugehen; diese letzteren konnten beständig sein, oder sie konnten in die nur Sauerstoff oder nur Schwefel enthaltenden Endglieder zerfallen.

In der Litteratur liegt über eine derartige Zersetzung der Thiosulfate zunächst eine Angabe von Merz und Weith[1] vor, daſs bei vorsichtigem Schmelzen von Natriumthiosulfat mit Kupferpulver Natriumsulfit und Cuprosulfid entstehen. Des weiteren fanden wir im Laufe der Untersuchung eine kurze Notiz von v. Pechmann und Manck,[2] wonach sie die Bildung von Rhodanat beim Erwärmen von Kaliumcyanid mit Thiosulfat beobachteten.

Im folgenden teilen wir die Ergebnisse einer Untersuchung über das Verhalten der Thiosulfate gegen Arsenite, Antimonite, Stannite, Phosphite, Hypophosphite und Nitrite mit.

A. Einwirkung von Arseniten auf Thiosulfate.

Es wurde zuerst die Einwirkung von Natrium- und Kaliumthiosulfat auf die entsprechenden Arsenite untersucht; dabei zeigte es sich, daſs tertiäres und sekundäres Kalium- und Natriumarsenit rasch und vollständig in tertiäre Monosulf-

[1] *Zeitschr. Chem.* 12, 241.

[2] v. Pechmann und Manck: „Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium" (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1895, 2374).

oxyarsenate übergehen, während neutrales bezw. saueres Sulfit entsteht:

$$AsO_3Na_3 + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3Na_2;$$
$$AsO_3Na_2H + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3NaH.$$

Primäres Natriumarsenit reduziert zwar auch Natriumthiosulfat, aber die Reaktion ist weit verwickelter, es konnte neben der Bildung von Sulfit diejenige von Arsenbisulfid und von einem Sulfoxyarsenit nachgewiesen werden. Die Versuche über die Einwirkung von tertiärem Ammoniumarsenit auf Ammoniumthiosulfat führten zu keinem eindeutigen Resultat. Aus Calciumthiosulfat und Natriumorthoarsenit entstehen dagegen leicht Calciumsulfit und Natriummonosulfoxyarsenat.

a. Tertiäre Arsenite.

Fügt man zu einer konz. Lösung von 1 Mol. Natriumorthoarsenit eine solche von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion ein: Es findet Erwärmung statt, und in kurzer Zeit erstarrt die gesamte Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche von wenig gleichzeitig abgeschiedenem Arsen dunkel gefärbt ist. Löst man die Masse in Wasser und verdampft zur Krystallisation, so scheidet sich das von Preis[1] durch Kochen von arseniger Säure mit einer Lösung von Natriummonosulfid,[2] und von Weinland und Rumpf[3] durch Anlagerung von Schwefel an tertiäres Natriumarsenit dargestellte Natriummonosulfoxyarsenat, $AsSO_3Na_3.12H_2O$, aus, während das Sulfit in der Mutterlauge bleibt. Wendet man weniger konz. Lösungen von Arsenit und Thiosulfat an, so ist zur Umsetzung kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nötig; nach eventuellem Einengen scheidet sich dann wiederum neben etwas Arsen das Monosulfoxyarsenat aus. Es wird durch einmaliges Umkrystallisieren in schönen Prismen und rein erhalten. Das Salz ist leicht kenntlich an dem für die Monosulfoxyarsensäure charakteristischen Zerfall in arsenige Säure und Schwefel bei seinem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Zum sicheren Nachweis wurde eine Schwefel- und eine Arsenbestimmung ausgeführt:

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* 257, 178.

[2] Die Bildung des Arsenats bei dieser Reaktion wird durch die Reduktion eines Teiles der arsenigen Säure zu Arsen ermöglicht.

[3] *Z. anorg. Chem.* (1897) 14, 42.

I. 0.3458 g Salz lieferten 0.1792 g $BaSO_4$ = 7.1 % S.
II. 0.4984 g „ „ 0.1761 g As_2S_5 = 17.1 % As.

Berechnet für $AsSO_3Na_3.12H_2O$:	Gefunden:
As = 17.05 %	17.1 %
S = 7.28 „	7.1 „

Die oben geschilderte Bildungsweise des Monosulfoxyarsenats eignet sich sehr gut zu seiner Darstellung.

Läſst man Kaliumthiosulfat auf Kaliumorthoarsenit (je 1 Mol.) einwirken, so verläuft die Reaktion wie beim Natriumsalz, nur scheidet sich beim Konzentrieren zuerst das Kaliumsulfit und dann nach längerem Stehen der Mutterlauge über Schwefelsäure das Kaliummonosulfoxyarsenat aus. Dieses muſs, um vollständig vom Sulfit frei zu werden, mehrmals umkrystallisiert und mit Alkohol gefällt werden.

Eine Schwefelbestimmung ergab 10.2 %; für das von dem einen von uns in Gemeinschaft mit O. Rumpf[1] durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kaliumorthoarsenit dargestellte Salz $AsSO_3K_3.2H_2O$ berechnen sich 10.38 % Schwefel.

Bringt man Calciumthiosulfat mit einer Lösung von Natriumorthoarsenit (je 1 Mol.) zusammen, so fällt zunächst Calciumarsenit aus; beim Erhitzen in der Reaktionsflüssigkeit erleidet dieses aber eine Umwandlung in schwerlösliches Calciummonosulfoxyarsenat und Calciumsulfit, und zugleich bildet sich Natriummonosulfoxyarsenat, welches in Lösung geht. Die Menge des durch etwas Arsen grau gefärbten Niederschlages wird dabei bedeutend geringer. Das Natriummonosulfoxyarsenat krystallisiert aus dem eventuell eingeengten Filtrat.

Berechnet für $AsSO_3Na_3.12H_2O$: 7.28 % S.
Gefunden in 0.1420 g Salz 0.0775 g $BaSO_4$ = 7.4 % S.

Daſs der Niederschlag auſser dem Calciumsulfit Calciummonosulfoxyarsenat enthält, erkennt man daran, daſs sich seine Lösung in Salzsäure beim Kochen unter Schwefelabscheidung trübt. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung: $3\,(AsO_3)_2Ca_3 + 6\,S_2O_3Na_2 = 4\,AsSO_3Na_3 + (AsSO_3)_2Ca_3 + 6\,SO_3Ca$.

[1] *Z. anorg. Chem.* (1897) **14**, 51.

b. Sekundäre Arsenite.

Sekundäres Natriumarsenit (1 Mol.) wirkt auf Natriumthiosulfat (1 Mol.), (beide in konz. Lösung), schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; läfst man die Flüssigkeit einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so krystallisiert, während sich etwas Arsen abscheidet, zuerst tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat und später aus der Mutterlauge primäres Natriumsulfit.

Berechnet für $AsSO_3Na_3.12H_2O$: 7.28 % S.
Gefunden in 0.1250 g Salz 0.0669 g $BaSO_4$ = 7.34 % S.

Erwärmt man die Mischung beider Salze, so verläuft die Reaktion in anderer Weise, es scheiden sich beim Erkalten gelbrote Massen aus, und es gelingt nicht mehr, ein Sulfoxyarsenat zu isolieren.

Bringt man Kaliumthiosulfat mit sekundärem Kaliumarsenit zusammen, so erhält man über Schwefelsäure zuerst eine Krystallisation von prismatischem primärem Kaliumsulfit; die dicke Mutterlauge lieferte kleine säulenförmige Kryställchen, welche die Reaktionen eines Monosulfoxyarsenats zeigten; da sie nicht frei von Sulfit waren, wurden sie nicht analysiert.

c. Primäre Arsenite.

Vermischt man eine konz. Lösung von 1 Mol. primärem Natriumarsenit mit einer solchen von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so scheidet sich bald eine nicht unbedeutende Menge braunschwarzes Arsen ab; aus dem Filtrat fällt weiterhin rotes, voluminöses Arsenbisulfid aus.

Gefunden: 29.6 % S. Berechnet: 29.91 %.

Läfst man die Lösung nun über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisiert schliefslich Natriumsulfit aus; die Arsen enthaltende Mutterlauge konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Konzentrierte man jedoch die obige Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so schied sich beim Erkalten eine mit farblosen Krystallen vermengte, gelbe Masse ab; diese verwandelte sich allmählich in sehr kleine, rote, seidenglänzende, sechsseitige Täfelchen, welche von den farblosen Krystallen (Natriumsulfit) mit Alkohol leicht getrennt werden konnten. Sie erwiesen sich bei der Analyse als das von Nilson[1] und von Preis[2] bei verschiedenen Reaktionen [Kochen

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **14**, 10.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **257**, 178.

von Arsentrisulfid mit Natriumkarbonatlösung; Einwirkung von Natriumsulfhydrat (1 Mol.) auf Arsentrioxyd (1 Mol.)] erhaltene, mit dem obigen in Form und Farbe übereinstimmende Sulfoxyarsenit $As_{18}S_{24}O_7Na_8.30\,H_2O$.

Analysen.

I. 0.7971 g Substanz	lieferten	0.159 g Na_2SO_4	= 6.5 %	Na.
Dieselbe	„ lieferte	0.755 g As_2S_5	= 45.9 „	As.
0.3259 g	„ lieferten	0.606 g $BaSO_4$	= 25.5 „	S.
0.432 g	„ „	0.0801 g H_2O	= 18.5 „	H_2O.
II. 0.1695 g Substanz	lieferten	0.0336 g Na_2SO_4	= 6.5 %	Na.
Dieselbe	„ lieferte	0.1594 g As_2S_5	= 45.5 „	As.
0.0982 g	„ lieferten	0.1855 g $BaSO_4$	= 25.9 „	S.
0.1339 g	„ „	0.0241 g H_2O	= 18.0 „	H_2O.

Berechnet für $As_{18}S_{24}O_7Na_8.30H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As	= 45.70 %	45.9	45.5 %
S	= 26.02 „	25.5	25.9 „
O	= 3.79 „	3.6 a. d. Diff.	4.1 „ a. d. Diff.
Na	= 6.23 „	6.5	6.5 „
H_2O	= 18.26 „	18.5	18.0 „
	100.00 %	100.0	100.0 %

Dieses scheinbar komplizierte Salz läfst sich auf einfache Weise von einer sulfoxyarsenigen Säure $As_{18}S_{24}O_7H_8$ ableiten, welche aus der Orthosäure $As_{18}(S,O)_{54}H_{54}$ durch Austritt von 23 Mol. $(H_2S + H_2O)$ entsteht.

Sekundäres oder primäres Natriummonosulfoxyarsenat wurden bei dieser Reaktion nicht beobachtet; da indessen Sulfit nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, dafs eines von beiden zuerst zwar entstanden, aber wieder weiter zerfallen war.

Auch bei der Behandlung von primärem Kaliumarsenit mit Kaliumthiosulfat konnte Kaliumsulfit, aber kein sekundäres oder primäres Kaliummonosulfoxyarsenat aufgefunden werden.

B. Einwirkung von Antimoniten auf Thiosulfate.

Es zeigte sich, dafs tertiäres Kalium- und Natriumantimonit Thiosulfat vollständig zu Sulfit reduzieren; aber an Stelle des hierbei zunächst entstehenden Monosulfoxyantimoniates wurden stets nur die Endglieder, Antimoniat und Sulfantimoniat, gefunden.

Da Antimontrioxyd in der für Orthoantimonit berechneten Menge Natrium- oder Kaliumhydroxyd nur mit Hilfe von Weinsäure gelöst

werden kann, wurde vom Antimonylkalium(natrium)tartrat ausgegangen.

Vermischt man eine konz. Lösung von Natriumorthoantimonit mit einer solchen von Natriumthiosulfat in den Mengenverhältnissen:

$$\begin{matrix} CH(OH).COONa \\ | \\ CH(OH).COOSbO \end{matrix} + 4NaOH + Na_2S_2O_3,$$

und erwärmt, so scheidet sich farbloses saueres Natriumpyrorantimoniat aus, und die Lösung liefert nach der Konzentration hellgelbe Tetraëder von Natriumsulfantimoniat.

Erhitzt man eine Lösung von Kaliumorthoantimonit (analog dem Natriumsalz dargestellt) mit Kaliumthiosulfat zum Kochen, so scheidet sich bei genügender Konzentration Kaliumantimoniat aus und die Lösung enthält Kaliumsulfantimoniat. Läfst man jedoch die Mischung der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimontrisulfid, zuerst in roter, beim Erwärmen in schwarzer Modifikation aus. Das Filtrat lieferte erst beim Eindampfen bis zur Syrupdicke Krystalle, die aber nicht von einerlei Beschaffenheit waren und sich beim Versuch, sie durch Umkrystallisieren zu trennen, zersetzten.[1]

---

[1] Ein Teil der Krystalle gab in wässeriger Lösung mit Ammoniumchlorid einen roten Niederschlag von Schwefelantimon. Diese Reaktion kommt dem zuerst von RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* 52, 199) und später von SCHIFF (*Ann. Chem. Pharm.* 114, 202) und MAC CAY (*Amer. Chem. Journ.* 17, 770) durch Behandeln von Antimonpentasulfid mit Kalilauge erhaltenen Kaliumdisulfoxyantimoniat, $SbS_2O_2K_2H.2H_2O$, zu.

Wir möchten hier bemerken, dafs es uns gelang, dieses Salz durch Kochen von Kaliumorthoantimonit sowohl mit Kaliumpolysulfid als mit Schwefel in guter Ausbeute darzustellen. Man nimmt hierzu der Gleichung

$$3Sb_2O_3 + 18KOH + 2K_2S_4 = 3SbS_2O_2K_2H + 3SbO_4KH_2 + 2K_2S + 9KOH$$

entsprechende Mengen Antimonoxyd, Kalilauge und Kaliumtetrasulfid. Damit das Antimonoxyd sich etwas leichter in der Kalilauge löst, fügt man eine ihm gleiche Menge Kaliumtartrat hinzu; alles braucht indessen nicht gelöst zu sein, auf den Zusatz des Polysulfids löst sich der etwaige Rest. Die gelbe Lösung wird bei etwa 50° konzentriert, worauf sich beim Erkalten das Salz in schwach gelblich gefärbten, glänzenden, feinen Nadeln ausscheidet. Besonders charakteristisch für dasselbe ist seine Zersetzung durch kaltes Wasser in Kaliumantimoniat, welches sich ausscheidet, und in Kaliumsulfantimoniat, welches gelöst bleibt.

Analyse.

0.1546 g Substanz lieferten 0.2158 g $BaSO_4$ = 19.1 % S.

0.2507 g „ „ 0.0993 g Sb_2S_3 = 35.9 „ Sb.

C. Einwirkung von Stanniten auf Thiosulfate.

Natrium- und Kaliumstannit wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Thiosulfate ein: man erhält unter Abscheidung von Stannosulfid Stannat, Sulfostannat und Sulfit.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Natriumstannit — dargestellt durch Auflösen von Stannochlorid in wenig Wasser und Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge 10 %iger warmer Natronlauge — bei gewöhnlicher Temperatur mit einer solchen von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, sehr bald scheidet sich aber eine reichliche Menge schwarzen Stannosulfids ab.

Berechnet für SnS: 78.67 % Sn, 21.33 % S.

Gefunden in 0.1632 g Substanz 0.1650 g SnO_2 = 79.6 % Sn; in 2703 g Substanz 0.3989 g $BaSO_4$ = 20.3 % S.

Die vom Stannosulfid abfiltrierte Flüssigkeit liefert bei der Konzentration zuerst in sechsseitigen, glänzenden Täfelchen krystallisierendes Natriumstannat, $SnO_3Na_2.3H_2O$, dann ein Gemenge davon mit Natriumsulfit und schliefslich das letztere allein; die Mutterlauge enthält noch wenig Sulfostannat. Das Gemenge von Natriumstannat und Natriumsulfit läfst sich durch fraktionierte Krystallisation trennen, es scheidet sich zuerst wiederum Natriumstannat aus.

0.3272 g Substanz lieferten 0.1760 g K_2SO_4 = 24.1 % K.
0.3202 g „ „ beim Glühen mit Bleichromat 0.0421 g H_2O = 13.2 % H_2O.

Berechnet für $SbS_2O_2K_2H.2H_2O$:		Gefunden:
Sb	= 36.19 %	35.9 %
S	= 19.36 „	19.1 „
K	= 23.62 „	24.1 „
H_2O	= 13.59 „	13.2 „

Zur Darstellung des Salzes aus Kaliumantimonit und Schwefel verwendet man der Gleichung

$$Sb_2O_3 + 5KOH + 2S = SbS_2O_2K_2H + SbO_4KH_2 + 2KOH$$

entsprechende Mengen; auch hierbei fügt man dem Antimonoxyd eine ihm gleiche Menge Kaliumtartrat hinzu. Man erwärmt die Mischung etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad, filtriert vom ungelösten Schwefel ab und konzentriert, worauf sich das Salz in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln ausscheidet.

Berechnet für $SbS_2O_2K_2H.2H_2O$: 19.36 % S.

Gefunden in 0.2318 g Salz 0.3119 g $BaSO_4$ = 18.9 % S.

Bei dem Versuche nach diesen beiden Methoden ein Natriumdisulfoxyantimoniat darzustellen, wurden immer nur Natriumantimoniat und Natriumsulfantimoniat erhalten.

Analyse.

0.4005 g Substanz lieferten 0.2260 g SnO_2 = 62.5 % SnO_3.
Dieselbe Substanz lieferte 0.2143 g Na_2SO_4 = 17.4 % Na.
0.6135 g Substanz lieferten 0.1229 g H_2O = 20.0 % H_2O.

Berechnet für $SnO_3Na_2.3H_2O$:		Gefunden:
SnO_3	= 62.41 %	62.5 %
Na	= 17.29 „	17.4 „
H_2O	= 20.30 „	20.0 „
	100.00 %	99.9 %

Filtriert man dagegen das Stannosulfid nicht ab, so löst es sich im Laufe eines Tages in der Reaktionsflüssigkeit; die Lösung kann durch Zusatz eines weiteren Moleküls Natriumthiosulfat und Erwärmen beschleunigt werden. Konzentriert man nun, so krystallisieren nacheinander Natriumstannat, dieses gemischt mit Natriumsulfit, dann das letztere allein und schließlich das von Kühn[1] auf anderem Wege erhaltene Natriumorthosulfostannat, $SnS_4Na_4.12H_2O$, in sehr schönen farblosen bis blaßgelben Krystallen.

Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Salzes.

I.	0.355 g	Substanz lieferten	0.0983 g SnO_2	= 21.8 %	Sn.
	0.2038 g	„ „	0.3427 g $BaSO_4$	= 23.1 „	S.
	0.355 g	„ „	0.1806 g Na_2SO_4	= 16.5 „	Na.
	0.0966 g	„ „	0.0381 g H_2O	= 39.4 „	H_2O.
II.	0.2547 g	„ „	0.4280 g $BaSO_4$	= 23.0 „	S.
	0.2254 g	„ „	0.0880 g H_2O	= 39.3 „	H_2O.

Berechnet für $SnS_4Na_4.12H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Sn	= 21.30 %	21.8	— %
S	= 23.10 „	23.1	23.0 „
Na	= 16.60 „	16.5	— „
H_2O	= 39.00 „	39.4	39.3 „
	100.00 %	100.8 %	

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Hermann Zirngiebl erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Monoklin hol.
$a:b:c = 0.90304:1:0.36520$
$\beta = 92^\circ 5'$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $p\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$. Die Krystalle sind nach (001) oder ($\bar{1}$01) verlängert und oft nach $b\{010\}$

[1] *Ann. Chem. Pharm.* 84, 110.

tafelig. Die hintere Hemipyramide $o\{\bar{1}11\}$ tritt bei den nach $(\bar{1}01)$ verlängerten Krystallen meist stark zurück und ebenso die eine der Prismenflächen. Sie sind gut spiegelnd, verändern sich aber bald an der Luft.[1]

Rammelsberg hatte das Salz in Händen und bestimmte es als rhombisch, was ohne optische Untersuchung und bei dem geringen Unterschied in der Neigung der vorderen und hinteren Pyramidenflächen gegen $b\{010\}$, etwa 25′, leicht erklärlich ist. Er bestimmte das Axenverhältnis zu:

$$a:b:c = 0.911:1:0.372.$$

Seine Krystalle hatten die gleiche Ausbildung, gaben aber offenbar schlechte Reflexe.

Die Winkelwerte sind	Gemessen	Zahl der gemessen. Kanten	Berechnet	Rammelsberg
$m:m\ (100):(\bar{1}10)$ =	*95° 52′	30	—	95° 20′
$p:m\ (111):(110)$ =	*60° 12′	7	—	61° 44′
$p:b\ (111):(010)$ =	*71° 29′	20	—	71°
$o:m\ (\bar{1}11):(\bar{1}10)$ =	62° 28′	4	62° 26′	61° 44′
$o:b\ (\bar{1}11):(010)$ =	71° 2′	17	70° 58′	71°

Spaltbarkeit wurde keine beobachtet; der Bruch ist muschelig. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Schwingungsrichtung auf $b(010)$ bildet mit der c-Axe einen Winkel von 33° im spitzen Winkel β. Spitze Bisectrix normal auf $b(010)$. Axenwinkel grofs. Doppelbrechung schwach.“

Bei der beschriebenen Reaktion ist die Bildung von Stannosulfid bemerkenswert, da, wie besonders festgestellt wurde, aus dem Thiosulfat nur Sulfit und kein Sulfat entsteht. Die Menge des Stannosulfids entspricht, wenn man es bald nach seiner Abscheidung abfiltriert, etwa einem Drittel des vorhandenen Zinns. Seine Entstehung beruht vermutlich darauf, dafs das zunächst nach der Gleichung

$$Sn(ONa)_2 + Na_2S_2O_3 = SnSO_2Na_2 + Na_2SO_3$$

[1] Aus natriumhydroxydhaltiger Lösung krystallisieren sie schlechter als aus reinem Wasser. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die aus Natronlauge erhaltenen Krystalle nicht identisch mit den vorliegenden sind und vielleicht weniger Krystallwasser enthalten. Untersucht konnten diese nicht werden. H. Z.



entstandene Natriummonosulfoxystannat auf das noch unveränderte Natriumstannit unter Bildung von Stannosulfid und Stannit einwirkt:

$$SnSO_2Na_2 + Sn(ONa)_2 + H_2O = SnS + SnO_3Na_2 + 2NaOH.$$

Das Stannosulfid reduziert dann seinerseits das noch unangegriffene Natriumthiosulfat, es bilden sich Natriumsulfit und Stannisulfid, welches letztere sich im vorhandenen Alkali zu Sulfostannat und Stannat löst. Dafs Stannosulfid Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung zu Sulfit zu reduzieren vermag unter Bildung von Stannat und Sulfostannat, wurde eigens konstatiert:

$$SnS + Na_2S_2O_3 = SnS_2 + Na_2SO_3.$$

Ein Sulfoxystannat konnte jedoch bei dieser Reaktion nicht isoliert werden. Ein solches wird auch nicht erhalten beim Kochen von Natriumstannit (1 Mol.) mit Schwefel (1 Atom); auch hierbei scheidet sich zunächst Stannosulfid aus, dieses löst sich aber allmählich, rascher auf Zusatz von noch mehr Schwefel, auf, und die Lösung liefert bei der Konzentration Stannat und Sulfostannat, und zwar das gewöhnliche oktaëdrische $SnS_3Na_2.2H_2O$.

Das Kaliumstannit verhält sich gegen Kaliumthiosulfat wie das Natriumstannit. Es tritt wieder schwarzes Stannosulfid auf, welches sich in der Reaktionsflüssigkeit langsam auflöst. Konzentriert man dieselbe, so scheidet sich zuerst Kaliumchlorid, dann Kaliumstannat und hierauf Kaliumsulfit aus.

Analyse.

0.6973 g Substanz lieferten 0.3520 g SnO_2 = 55.9 % SnO_2.
Dieselbe „ lieferte 0.4057 g K_2SO_4 = 26.1 „ K.
0.2549 g „ lieferten 0.0468 g H_2O = 18.4 „ H_2O.

Berechnet für $SnO_3K_2.3H_2O$:		Gefunden:
SnO_2	= 55.70 %	55.9 %
K	= 26.17 „	26.1 „
H_2O	= 18.13 „	18.4 „
	100.00 %	100.4 %

Die Mutterlauge enthält jetzt noch ein Kaliumsulfostannat, welches, da es so nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mit Alkohol aus der Lösung gefällt wurde; es bildete ein gelblichweifses Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus langen Prismen bestehend erwies. Seine Analyse ergab, dafs es das dem Natriumorthosulfostannat entsprechende, bis jetzt noch unbekannte Kaliumorthosulfostannat $SnS_4K_4.4H_2O$ vorstellte.

Analysen.

I.	0.3205 g Substanz	lieferten	0.6250 g $BaSO_4$	= 26.7 %	S.
	0.1108 g „	„	0.0802 g K_2SO_4	= 34.4 „	K.
	0.1108 g „	„	0.0350 g SnO_2	= 24.9 „	Sn.
	0.4481 g „	„	0.0701 g H_2O	= 15.6 „	H_2O.
II.	0.3499 g „	„	0.6751 g $BaSO_4$	= 26.4 „	S.

Berechnet für $SnS_4K_4.4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Sn = 24.91 %	24.9	— %
S = 26.92 „	26.7	26.4 „
K = 33.01 „	34.4	— „
H_2O = 15.16 „	15.6	— „
100.00 %	101.6 %	

Im Anschlufs an die Versuche mit den Stanniten wurde das Verhalten der Plumbite gegen Thiosulfate untersucht und gefunden, dafs Natrium- und Kaliumplumbit auf die entsprechenden Thiosulfate bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirken; auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich nur eine unbedeutende Menge schwarzen Bleisulfids, vermischt mit kleinen, roten Krystallen von Bleioxyd, ab. Konzentriert man, so erhält man ein Hydrat des Bleioxyds in grünlichen, stark lichtbrechenden Nadeln. Die Mutterlauge liefert das Natriumthiosulfat unverändert, aber da es aus alkalischer Lösung schlecht krystallisiert, nur unvollständig wieder.

D. Einwirkung von Phosphiten, Hypophosphiten und Nitriten auf Thiosulfate.

Es zeigte sich, dafs weder die Phosphite, noch die Hypophosphite, noch die Nitrite bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen auf die Thiosulfate einwirken.

Bei den Phosphiten wurden die Versuche in der Art angestellt, dafs eine bestimmte Menge Phosphortrichlorid mit kaltem Wasser zersetzt, und dann die berechnete Menge Alkali und das Thiosulfat hinzugefügt wurden. Beim Konzentrieren sowohl der bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit sich selbst überlassenen, als der gekochten Lösung schieden sich Phosphit und Thiosulfat wieder unverändert aus. Es findet übrigens auch beim Erwärmen von Natriumphosphit mit Schwefel oder Natriumpolysulfid keine Oxydation zu Sulfoxyphosphat statt.

Ebenso erhält man, wenn man Natriumhypophosphit und Natriumnitrit auf Natriumthiosulfat einwirken läfst, beim Eindampfen die einzelnen Salze ohne Veränderung zurück.

Bei den Versuchen mit dem Nitrit wurde beobachtet, dafs ein Gemenge von Natriumnitrit mit Natriumthiosulfat beim Erhitzen explodiert. Verdampft man nur wenige Kubikcentimeter einer Lösung beider Salze im Reagensrohr zur Trockne und erhitzt weiter, so findet, lange ehe es zum Glühen kommt, eine mit heftigem Knall und Zertrümmerung des Rohres verbundene Verpuffung statt.

Von den untersuchten Salzen sind somit diejenigen, die sich von einer metallischen, oxydierbaren Säure ableiten, im Stande, das Thiosulfat zu Sulfit zu reduzieren, nämlich die Arsenite, Antimonite und Stannite, während die Phosphite, Hypophosphite und Nitrite hierzu nicht befähigt sind. Ferner wirkt Kaliumcyanid, wie v. PECHMANN und MANCK[1] fanden, und wie wir bestätigen konnten, reduzierend auf Thiosulfat ein.

Diese Reduktion des Thiosulfats zu Sulfit ist die seiner Bildung aus Sulfit und Schwefel gerade entgegengesetzte Reaktion. Infolge der von BUNTE[2] bei der Verseifung des Natriumäthylthiosulfats nachgewiesenen Bildung von Merkaptan und Schwefelsäure wird jetzt bekanntlich die Thioschwefelsäure allgemein als eine Schwefelsäure angesehen, in welcher ein Hydroxylsauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!> S <\!\! \begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}.$$

Hiernach kann das der Säure zu Grunde liegende Oxyd sowohl SO_3 als SO_2S sein und die Thioschwefelsäure dementsprechend $SO_3 + H_2S$ oder $SO_2S + H_2O$. Die Bildung der Thiosulfate aus Sulfit und Schwefel giebt hierüber keinen Aufschlufs. Dagegen spricht die Reduzierbarkeit der Thiosulfate zu Sulfiten, also Wegnahme eines Atoms Schwefel, sehr für die Betrachtung des Oxyds als SO_2S, da im anderen Falle eine solche kaum zu erwarten wäre.

---

[1] Siehe S. 409.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 646.

Man kann annehmen, dafs dieses Schwefelatom im $S\begin{matrix}S\\O\\O\end{matrix}$ weniger fest gebunden ist, als das entsprechende Sauerstoffatom im Schwefeltrioxyd und ihm daher von gewissen Reagentien entrissen werden kann, welche Schwefeltrioxyd nicht zu Schwefeldioxyd zu reduzieren vermögen. Auch die Erscheinung, dafs die Plumbite auf Thiosulfate in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur sehr wenig unter Bildung von Bleisulfid einwirken, steht im Widerspruch mit der Auffassung der Thioschwefelsäure als Sulfhydrat des Schwefeltrioxyds.

München, Laborat. für angew. Chemie der kgl. Universität, 4. Mai 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1898.

Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Von

W. LANDSBERGER.

Mit 1 Figur im Text.

Nachdem ich unlängst über ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode kurz berichtet[1] habe, sei es mir gestattet, diese Mitteilung durch eine Anzahl Beobachtungen zu ergänzen, die das Arbeiten nach dieser Methode erleichtern und zur Beurteilung derselben beitragen mögen.

Die Molekelgewichtsbestimmungen werden am besten in dem in Fig. 1 abgebildeten Apparate ausgeführt. Das gewöhnliche Reagensglas *a* von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Öffnung *b* besitzt, stellt das eigentliche Siedegefäfs dar. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Öffnung für ein in $^1/_{20}{}^0$ geteiltes Thermometer[2] *d* bestimmt ist, während durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längste Schenkel des Rohres *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgewendeten Seite schräg abgeschliffen, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmäfsig austreten kann. Durch dieses Glasrohr wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* erzeugt wird. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschliefsbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre, durch die andere die Röhre *e*. Mittelst eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäfs ein zweites Reagenzglas *i* von etwas gröfseren Dimensionen verbunden, welches mit einem in einiger Entfernung vom Rande schräg angeschmolzenen Glasrohre *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von *k* mit einem LIEBIG'schen Kühler *l* her.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 458 ff.

[2] Genaueres siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 463.

Versuchsanordnung für Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel.

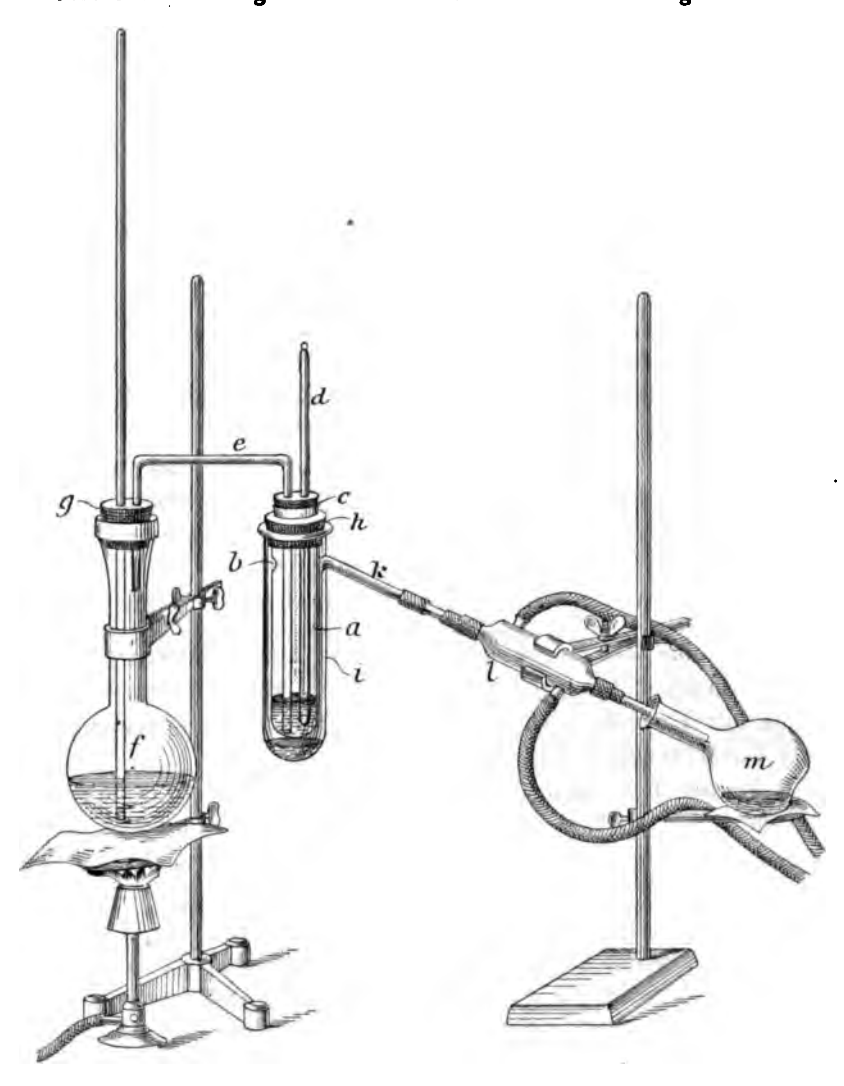


Fig. 1.
$^1/_6$ natürl. Gröfse (der Kühler ist wegen Raummangel stärker verkürzt worden).

Dieser Apparat hat sich im Laufe der Untersuchung als der zweckmäfsigste[1] herausgestellt. Doch möchte ich die Modifikationen

[1] Für Wasser als Lösungsmittel vereinfacht sich der Apparat. Siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 462.

des Apparates, mit welchem die ersten Molekelgewichtsbestimmungen ausgeführt wurden, nicht ganz mit Stillschweigen übergehen.

Bei den ersten Versuchen benutzte ich als Siedegefäfs eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, deren Tubi zur Aufnahme des Einleitungsrohres, des Thermometers und der Ableitungsröhre des durch die Flüssigkeit hindurchgegangenen Dampfes dienten; später verwendete ich statt der Woulff'schen Flasche eine gewöhnliche Pulverflasche, darauf ein weites Reagensglas. Diese Gefäfse wurden durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen.

Um eine geringere Menge Substanz anwenden zu können, wählte ich dann ein engeres, nur von einem mit zwei Öffnungen versehenen Kork verschlossenes Reagensglas, dem ein Glasrohr zur Verbindung mit dem Kühler angeschmolzen wurde. Zum Schutze gegen Luftströmungen und zur Verminderung der Wärmeabgaben war das Reagensglas von einem weiteren umgeben, welches als Luftmantel diente. Schliefslich ging ich dann zu dem oben ausführlich beschriebenen Apparat über.

Ausführung einer Molekelgewichtsbestimmung.

Um eine Molekelgewichtsbestimmung auszuführen, bringt man in das Siedegefäfs *a* (Fig. 1) nur so viel[1] Lösungsmittel, dafs gegen Ende des Versuchs die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist.

Darauf fügt man den Kork *c* so ein, dafs die Röhre *e* den Boden des Gefäfses berührt, während das Thermometer *d* sich seitlich daneben befindet, und umgiebt das Reagensglas mit dem Mantel *i*.

Den Kolben *f* dagegen füllt man mit ungefähr $^1/_4$ l Lösungsmittel[2] und wirft, damit ein gleichmäfsiges Sieden stattfindet, zwei Thonstückchen in die Flüssigkeit. Sie wird entweder ins Sieden gebracht durch direkte Erhitzung mittels einer Flamme (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel), oder dadurch, dafs man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat. Hängt man den Kolben derart hinein, dafs das Niveau innerhalb und aufserhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Äthyläther als Lösungsmittel

[1] Genaueres siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 464.

[2] Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist daher nur im Besitz einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen event. 100—125 ccm.

ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca. 80°, für Aceton und Chloroform von ca. 100° Anfangstemperatur.

Nachdem man das Kühlwasser angestellt und den mit einem kleinen Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet resp. den Entwicklungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre *e* des Siedeapparats durch die freie Öffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korkes *g* und verbindet mittels eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauches das Ansatzrohr *k* mit dem Kühler *l*.

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwickelungskolben siedet und die Luft im wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Röhre *e* passierende Dampf kondensieren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in *a* schnell steigen, bis sie schliesslich einen konstanten Wert erreicht hat. Es ist ratsam, die Temperatur jede Viertel Minute abzulesen und aufzunotieren, damit man aus den Zahlen den Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Konstanz nicht täuscht. Als Beispiel seien die in Zwischenräumen von einer Viertel Minute beobachteten Temperaturen bei einigen Lösungsmitteln wiedergegeben.

Die Temperaturen sind nicht korrigiert. Bei dem für Alkohol benutzten Thermometer war eine kleine Menge Quecksilber abgetrennt worden.

Verflossene Minuten	Lösungsmittel: Äthyläther	Schwefelkohlenstoff	Aceton	Äthylalkohol	Benzol	Wasser
	34.85°	46.79°	—	72.90°	77.50°	99.77°
	34.90	46.85	54.00°	73.09	79.88	99.87
	34 917	46.865	54.67	73.19	80.10	99.92
1	34.928	46.877	54.81	73.23	80.18	99.94
	34.935	46.887	54.89	73.247	80.22	99.95
	34.94	46.895	54.93	73.258	80.25	99.953
	34.944	46.897	54.95	73.270	80.26	99.957
2	34.946	46.897	54.97	73.274	80.27	99.961
	34.947	46.897	54.988	73.278	80.278	99.965
	34.948	46.897	54.996	73 282	80.292	99.973
	34.949	46.897	54.998	73.285	80.294	99.973
3	34.950	46.897	54.998	73.286	80.297	99.973
	:4.950		54.998	73.287	80.298	99.973
	34.950		54.998	73.288	80.298	99.973
	34.950		54.998	73.288	80.299	99.973
4	34.950		54.998	73.288	80.300	99.973
	34.950			73.288	80.300	99.973
				73.288	80.300	
				73.288	80.300	
5					80.300	

Wie folgende Temperaturablesungen darthun, war die Konstanz des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels nicht weniger gut bei Anwendung des nur mit einem Luftmantel umgebenen Siedegefäfses.

Verflossene Minuten:	Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff	Aceton	Äthylalkohol
	40.50°	54.50°	77.—°
	45.85	56.30	78.10
	45.99	56.50	78.20
	46.08	56.57	78.26
1	46.13	56.62	78.29
	46.15	56.635	78.30
	46.17	56.645	78.31
	46.175	56.648	78.33
2	46.185	56.648	78.34
	46.187	56.650	78.345
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
3	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
4	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
		56.650	78.350
		56.650	

In der Regel ist die Konstanz in 2—6 Minuten,[1] vom Beginn der Kondensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1^1/_2$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen bei der Kürze der Zeit, die dieser Versuch erheischt, ihn zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat, oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man giefst dann die in sämtlichen Gefäfsen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch

[1] Nach [illegible] „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" (Berlin 1898), S. [illegible], dauert es eine, manchmal zwei und noch mehr Stunden, bis die Temperatur im Beckmannschen Apparat mit Dampfmantel konstant geworden ist. Bei dem neuesten Apparat mit Luftmantel gelingt es allerdings Beckmann ([illegible] phys. Chem. [illegible] 21. [illegible]), die Konstanz in erheblich kürzerer Zeit (in [illegible] Minuten) zu erreichen.

nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Thätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Thonstückchen durch neue zu ersetzen.

Vorausgesetzt, dafs man richtig gearbeitet, und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ein Beweis für die gute Übereinstimmung mehrerer vollständig neu angesetzter Siedepunktsbestimmungen des reinen Lösungsmittels mögen folgende Zahlen sein:

Zeit der Ablesung	Siedepunkt des Äthylalkohols (unkorr.)	Unkorr. Barometerstand und Zimmertemperatur	
8 U. 51 Min. Vorm.	78.350°	763.1 mm	13.9°
9 U. 25 Min. „	78.350	763.1	13.9
9 U. 40 Min. „	78.350	763.1	13.9
9 U. 57 Min. „	78.350	763.1	13.9
11 U. „	78.350	763.1	13.9
11 U. 57 Min. „	78.350	763.1	13.9
12 U. 35 Min. „	78.350	763.1	13.9
	Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffes (unkorr.)		
Zwischen 11 und 12½ Uhr Mittags	46.452°	765.4 mm	16.3°
	46.452		
	46.450	765.4	16.6
	46.450		
	Siedepunkte des Wassers (unkorr.)		
Zwischen 3 und 7 Uhr Nachmittags	100.000°	770.9 mm	14.2°
	100.095		
	100.100	770.9	14.1
	100.100	770.9	14.1
	100.100		
	100.098	770.9	14.1
	100.096	770.75	14.1
	100.096		
	100.099	770.9	14.2
	100.098		
	100.099	770.9	14.3

Zum Vergleich sind die Beobachtungen von Paul Fuchs abgedruckt, welche er mit einer durch Innehalten der Konstanz der

Temperatur, durch Stabilität u. s. w. sich auszeichnenden Modifikation des BECKMANN'schen Apparates erhalten hat.

Beobachtungsergebnisse von PAUL FUCHS.[1]

Gemessen mit einem metastatischen Thermometer Nr. 8571 aus Jenaer Glas 16^{III} bis zur Skaleneinschmelzung in Dampf.
Der Skalenwert ist unter Berücksichtigung des Kapillarkalibers ermittelt.

Zeit in Minuten	Dampfmantel: I. H_2O	II. H_2O	III. $C_6H_5NH_2$	Siedegefäß: I. C_6H_6 +79.65[2]	II. $H_2O+NaCl$ 100.75[2]	III. $C_6H_5NH_2$ 183.72[2]
0	99.6°	99.8°	183.7°	+0.000°	+0.080°	+0.070°
5	—	99.8	183.6	0.000	0.030	0.060
10	99.6	—	183.7	0.000	0.070	0.060
15	99.6	—	183.7	0.010	0.090	0.060
20	99.6	—	—	0.010	0.040	0.050
25		99.8	—	0.020	0.055	0.050
30		—	—	0.020	0.045	0.050
35		—	—	0.020	0.055	0.030
40		99.8	—	0.020	0.070	0.040
45		99.8	183.7	0.010	0.000	0.030
50		—	183.7	0.000	0.010	0.020
55		—	183.7	0.040	0.040	0.020
60		—	—	0.040	0.005	0.030
65		99.8	—	0.030	0.010	0.040
70		—	183.7	0.030	0.000	0.040
75		—	183.7	0.040	0.000	0.040
80	99.6	—	—	0.030	0.010	0.050
85		—	—	0.020	0.005	0.000
90		99.8	—	0.020	0.000	0.000
95		—	—	0.000	0.080	0.050
100		—	183.7	0.020	0.085	0.070
105		99.8	—	0.010	0.085	0.090
110		99.8	—	0.020	0.085	0.080
			Größte Differenzen:	0.040	0.175[3]	0.090

Während oben genannter Beobachter im Laufe von nicht zwei Stunden, ohne den Versuch zu unterbrechen, in einem komplizierten

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1897) 22. 72.
[2] Siedepunkte für 760.5 mm.
[3] FUCHS giebt hier wohl irrtümlicherweise den Wert 0.085 an.

und kostspieligen Apparat Temperaturdifferenzen bei Benzol von 0.040°, bei Anilin von 0.090°, bei Wasser sogar von 0.175°[1] (die durch Änderungen des Barometerstandes bewirkten Differenzen sind schon berücksichtigt) gefunden hat, weisen meine Zahlen für Wasser nur eine gröfste Differenz von 0.005° (die teilweise noch durch Änderung des Barometerstandes veranlafst sein kann) auf, trotzdem die Versuche auf einen ganzen Nachmittag verteilt waren und, abwechselnd in demselben Apparat Siedepunktsbestimmungen von Lösungsmitteln und von Lösungen vorgenommen wurden.

Einige Male wurde das Thermometer in den Dampf eines gewöhnlichen mit Wasser gefüllten Siedeapparats[2] gebracht, und es zeigte sich, dafs der im Wasserdampf bestimmte Siedepunkt mit dem im Wasser beobachteten übereinstimmte. Man kann also diese Methode sehr vorteilhaft zur Bestimmung des Siedepunkts einer Flüssigkeit benutzen, falls man im Besitz einer genügenden Menge derselben ist.

Ist also nun der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so giefst man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Thätigkeit, nur dafs man in das Siedegefäfs *a* (Fig. 1) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betr. Menge Lösungsmittel die dem Röhrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäfs hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede Achtel Minute, und unterbricht den Versuch, sobald man drei Mal nach einander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *e* aus dem Korken *g* herauszieht und das äufsere Gefäfs *i* nebst dem Propfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschliefst man die Öffnung *b* und das freie Ende der Röhre *e*, wägt den äufserlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat, einschliefslich Glasrohr und Thermometer, auf einer Tarierwage auf Centigramme.

Man reinigt darauf den Apparat, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewicht der Lösung, d. i. die Differenz der beiden Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultiert das

---

[1] Innerhalb 5 Minuten hat Fuchs schon Differenzen von 0.165° erhalten.

[2] Kohlrausch, „Leitfaden der praktischen Physik", § 22 B.

Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz (Prozentgehalt) zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für das Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunktserhöhung dividiert, ergiebt uns das gefundene Molekelgewicht.

Wenn man in dieser Weise mit dem angegebenen Apparat operiert, erhält man Resultate, die, wie aus weiter unten abgedruckten Tabellen hervorgeht, sehr gut mit denen anderer Beobachter übereinstimmen.

Bei einigen Versuchen ist jedoch in etwas anderer Weise verfahren worden. Bei einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen wurde das Einleiten des Dampfes in die Lösung längere Zeit fortgesetzt, und erst der Versuch unterbrochen, als ein deutliches Sinken der Siedetemperatur eintrat. Die Versuche ergaben dann ein zu kleines Molekelgewicht, als dessen Ursache ich das Zurückbleiben des Thermometers ansah. Dem widersprach auch nicht, dafs bei wenigen, der Vollständigkeit halber ausgeführten Versuchen, die vor dem Erreichen des Siedepunkts der Lösung unterbrochen wurden, das Molekelgewicht zu grofs gefunden wurde. Es findet auch hier die alte physikalische Regel Bestätigung, dafs man im Maximum oder Minimum beobachten soll.

Mitteilungen sämtlicher ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen.

Sämtliche[1] ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen sind in folgenden Tabellen mitgeteilt. Am Kopf derselben sind diejenigen Siedepunktserhöhungen (für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel) angeführt, welche von Beckmann nach der van't Hoff'schen Formel $C = \frac{0.02 \cdot T^2}{W}$ berechnet und von ihm in den meisten Fällen angewendet wurden.

In Kolumne 7 sind die direkt beobachteten Temperaturerhöhungen abgedruckt, während die in 8 sich findenden Temperaturdifferenzen auf ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüftes Beckmann'sches Thermometer[2] bezogen sind.

---

[1] Nach Abschlufs der Untersuchung sind mit gutem Erfolge einige Bestimmungen von Körpern ausgeführt worden, deren Molekelgewichte noch nicht ermittelt waren. Die Resultate sind an anderer Stelle (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1169 ff. und 31, 1276) mitgeteilt worden.

[2] Die verwendeten, in $^1/_{20}{}^0$ geteilten Thermometer sind sämtlich durch Vergleichung zweier oder mehrerer Punkte mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg kontrollierten Beckmann'schen Ther-

Spalte 9 enthält die aus den vorangeschickten Siedepunktserhöhungen für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel und aus den korrigierten Erhöhungen sich ergebenden Mol.-Gewichte.

Um die Übereinstimmung meiner Resultate mit dem anderer Beobachter augenfällig zu machen, sind in Kolumne 10 die von letzteren gefundenen Molekelgewichte mitgeteilt.

An die Spitze der Tabelle stelle ich einige rohe Versuche (1—63), bei welchen in Zehntel Grade geteilte Thermometer[1] benutzt wurden. Die Abwägung der Substanz geschah bei diesen Versuchen in der Regel nur mit einer Genauigkeit von einigen Centigrammen. Zur Bestimmung des Gewichtes des Lösungsmittels wurde nach dem Versuch das Siedegefäfs (ohne Thermometer und Rohr) mit einem nicht durchbohrten Korken verschlossen und gewogen. Das Abwägen wurde nur auf einige Decigramme vorgenommen.

---

mometer korrigiert worden. Die Vergleichung wurde so vorgenommen, dafs beide Thermometer neben einander in ein oben beschriebenes Siedegefäfs gebracht und die Siedepunkte zweier Lösungsmittel oder eines Lösungsmittels und einer Lösung mit beiden Thermometern bestimmt wurden. Jeder Versuch wurde einige Male wiederholt. Das in der Nähe von 100° gebrauchte Thermometer wurde in einen gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Siedeapparat ebenfalls neben das Beckmann'sche Thermometer gebracht, und die Siedetemperatur bei verschiedenen Drucken abgelesen.

Die Vergleichung ergab, dafs die Abweichungen nur sehr gering waren und ohne Schaden für die gewöhnlich erforderliche Genauigkeit der Versuche vernachlässigt werden können. Bei den unten abgedruckten Bestimmungen sind jedoch die auf das Beckmann'sche Thermometer korrigierten Temperaturdifferenzen zur Rechnung benutzt worden.

Die auf das Wasserstoffthermometer bezogenen Prüfungsergebnisse des Beckmann'schen Thermometers, die wegen des Vergleichs mit den Resultate anderer Beobachter nicht berücksichtigt wurden, sind folgende:

1. Bei der Quecksilberfüllung	2. in den Temperaturen	3. und einer mittleren Temperatur des herausragenden Fadens von etwa	4. ist 1 Grad der willkürlichen Teilung gleich Grad C.
I.	0—5	15	0.992
II.	55—60	27	1.016
III.	95—100	32	1.029

Ergiebt die Beobachtung, dafs die mittlere Fadentemperatur um etwa 6° höher oder niedriger ist, als in Spalte 3 angegeben wurde, so ist der in Spalte 4 verzeichnete zugehörige Gradwert um 0.001 Grad zu verringern bezw. zu vergröfsern.

[1] Bei den Versuchen 7 u. 8 wurde das Beckmann'sche Thermometer benutzt.

Tabelle I.

Lösungsmittel: Äthyläther.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
1	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	3.15	88.1
2	"	"	3.22	80.1
3	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	3.07	89.8
4	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	3.09	76.9
5	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2.NH = 169$	3.32	75.3
6	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.50	13.6

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.[4]

1.	2.	3.	4.	5.
7[5]	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.37	86.8
8[5]	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	4.55	96.0

Lösungsmittel: Aceton.[6]

1.	2.	3.	4.	5.
9	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.89	35.6
10	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	1.88	37.7
11	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	1.86	34.6
12	"	"	1.87	34.6
13	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	1.90	36.3

Lösungsmittel: Chloroform.[7]

1.	2.	3.	4.	5.
14	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.88	72.1
15	Phtalimidin	$C_6H_4 < {CO \atop CH_2} > NH = 133$	0.87	65.9
16	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.01	23.8
17	"	"	1.48	22.6
18	Acetanilid	$C_6H_5.NH(C_2H_3O) = 135$	0.66	25.3
19	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.87	22.6

[1] Präparat von J. D. Riedel in Berlin (Preis à kg 1.— Mk.).

[2] Bei den rohen Versuchen (1—63) sind die Temperaturdifferenzen nicht korrigiert worden. Das in Spalte 9 angegebene Molekelgewicht ist also bei diesen Versuchen aus der direkt beobachteten Temperaturerhöhung berechnet worden.

[3] B resp. Bz oder S bezeichnet, dafs die angeführten Molekelgewichte unter denselben Bedingungen von Beckmann (cf. *Zeitschr. phys. Chem.* [1889] **3**, 604; [1889] **4**, 542; [1890] **6**, 438; [1891] **8**, 226; [1896] **21**, 254) resp. von Biltz oder seinen Schülern (cf. Biltz, „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung", [1898], S. 140), oder Schlamp (cf. *Zeitschr. phys. Chem.* [1894] **14**, 272) ermittelt worden sind. Da bekanntlich die nach der Siedemethode gefundenen Molekular-

Tabelle I.

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 21.1°.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung[2]	9. Gefundenes Molekel-gewicht[2]	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte[3]
3.58	0.59		*128*	B 127
4.02	0.645		*132*	B 128
3.42	0.62		*116*	B 115, 113
4.02	0.67		*127*	B 123
4.41	0.52		*179*	—
11.03	1.70		*137*	B 138

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 23.7°.

6.	7.	8.	9.	10.
1.58		0.272	*138*	B 137, 132, 131
4.74		0.64	*176*	—

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 16.7°.

6.	7.	8.	9.	10.
5.31	0.71		*125*	B 133
4.99	0.71		*117*	B 119, 120
5.38	0.89		*101*	—
5.41	0.89		*101*	—
5.23	0.51		*171*	—

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 36.6°.

6.	7.	8.	9.	10.
2.61	0.70		*136*	B 129
1.32	0.36		*134*	—
4.24	1.12		*139*	B 131
6.55	1.70		*141*	B 131
2.61	0.67		*143*	—
3.85	0.83		*170*	—

gewichte sich häufig mit der Konzentration der Lösung ändern, so sind, falls keine Bestimmungen bei dem betreffenden Prozentgehalt ausgeführt worden sind, die annähernd inter- oder extrapolierten Werte abgedruckt.

[4] Kahlbaum'sches Präparat (laut Preisliste vom Novbr. 1897 à kg 1.50 Mk.).

[5] Bei den Versuchen 7 und 8 wurde das Beckmann'sche Thermometer benutzt.

[6] Kahlbaum'sches Präparat vom Siedepunkt 56—58° laut Preisliste vom November 1897 à kg 1.80 Mk.

[7] Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin à kg 3 Mk., nach dem Behandeln mit Chlorcalcium fraktioniert destilliert.

Lösungsmittel: Wasser.

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
20	Borsäure	$B(OH)_3 = 62$	0.89	17.29
21	„	„	0.93	11.9
22	„	„	1.086	13.43
23	Harnstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.68	14.2
24	„	„	0.71	14.4
25	„	„	0.82	13.9
26	„	„	0.82	13.9
27	„	„	0.608	10.23
28	„	„	0.703	11.71
29	„	„	0.84	13.6
30	„	„	0.86	13.7
31	„	„	0.86	13.1
32	„	„	0.98	14.4
33	„	„	0.93	13.4
34	„	„	1.00	13.1
35	„	„	0.87	11.2
36	Natriumacetat	$CH_3.COONa = 82$	0.626	14.17
37	„	„	0.977	14.92
38	„	„	1.301	13.96
39	„	„	2.292	14.91
40	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.415	13.11
41	„	„	0.480	14.22
42	„	„	0.515	11.85
43	„	„	0.460	10.33
44	„	„	0.723	11.40
45	„	„	0.767	10.33
46	„	„	0.944	12.06
47	„	„	0.900	11.46
48	„	„	1.069	13.43
49	„	„	1.584	14.78
50	Salicyls. Lithium	$C_6H_4(OH).COOLi = 144$	0.465	14.75
51	„	„	0.607	14.42
52	„	„	0.780	13.65
53	„	„	0.533	14.52
54	„	„	0.653	11.07
55	„	„	0.536	13.71
56		„	0.778	11.41
57		„	1.332	12.76
58	„	„	1.406	13.34

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 5.2°.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Korrigierte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
5.15	0.385		*69.5*	B 66.6, 63.9, 65.3, 62.9, 64.0
7.82	0.60		*67.8*	B 65.4, 65.0, 63.5, 62.6, 64.0
8.09	0.60		*70.1*	
4.79	0.32		*77.8*	B 72
4.93	0.38		*67.4*	B 72
5.90	0.48		*63.9*	B 72
5.90	0.50		*60.1*	B 72
5.94	0.47		*65.7*	B 72
6.00	0 48		*65.0*	B 72
6.18	0.50		*64.3*	B 72
6.28	0.50		*65.3*	B 72
6.56	0.50		*68.2*	B 73
6.81	0.52		*68.1*	B 73
6.94	0.595		*60.6*	B 73
7.63	0.59		*67.3*	B 73
7.77	0.59		*68.5*	B 73
4.42	0.50		*46.0*	B 47.6, S 46.9
6.55	0.75		*45.4*	B 46.1, S 45.7
9.32	1.07		*45.3*	B 45.0, S 43.7
15.37	1.80		*44.4*	B 42.9
3.19	0.68		*24.4*	S 24.5
3.38	0.68		*25.8*	S 24.4
4.37	0.81		*28.1*	S 23.8
4.45	0.79		*29.3*	S 23.8
6.34	1.37		*24.1*	S 22.8
7.43	1.50		*25.8*	—
7.83	1.82		*22.4*	—
7.85	1.80		*22.7*	—
7.96	1.80		*23.0*	—
10.72	2.60		*21.4*	—
3.15	0.20		*82*	S 76
4.21	0.23		*95*	S 79
5.71	0.33		*90*	S 82
5.74	0.35		*85*	S 82
5.90	0.33		*93*	S 82
6.24	0.34		*95*	S 83
6.82	0.35		*101*	S 83
10.36	0.54		*100*	S 84
10.54	0.55		*100*	S 84

Wie folgende Temperaturablesungen darthun, war die Konstanz des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels nicht weniger gut bei Anwendung des nur mit einem Luftmantel umgebenen Siedegefäfses.

Verflossene Minuten:	Lösungsmittel:		
	Schwefelkohlenstoff	Aceton	Äthylalkohol
	40.50°	54.50°	77.—°
	45.85	56.30	78.10
	45.99	56.50	78.20
	46.08	56.57	78.26
1	46.13	56.62	78.29
	46.15	56.635	78.30
	46.17	56.645	78.31
	46.175	56.648	78.33
2	46.185	56.648	78.34
	46.187	56.650	78.345
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
3	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
4	46.187	56.650	78.350
	46.187	56.650	78.350
		56.650	78.350
		56.650	

In der Regel ist die Konstanz in 2—6 Minuten,[1] vom Beginn der Kondensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1^1/_2$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen bei der Kürze der Zeit, die dieser Versuch erheischt, ihn zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat, oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man giefst dann die in sämtlichen Gefäfsen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch

[1] Nach Biltz, „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" (Berlin 1898), S. 119, dauert es eine, manchmal zwei und noch mehr Stunden, bis die Temperatur im Beckmann'schen Apparat mit Dampfmantel konstant geworden ist. Bei dem neuesten Apparat mit Luftmantel gelingt es allerdings Beckmann (*Zeitschr. phys. Chem.* [1896] 21, 250), die Konstanz in erheblich kürzerer Zeit (in 20—25 Minuten) zu erreichen.

nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Thätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Thonstückchen durch neue zu ersetzen.

Vorausgesetzt, dafs man richtig gearbeitet, und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ein Beweis für die gute Übereinstimmung mehrerer vollständig neu angesetzter Siedepunktsbestimmungen des reinen Lösungsmittels mögen folgende Zahlen sein:

Zeit der Ablesung	Siedepunkt des Äthylalkohols (unkorr.)	Unkorr. Barometerstand und Zimmertemperatur	
8 U. 51 Min. Vorm.	78.350°	763.1 mm	13.9°
9 U. 25 Min. „	78.350	763.1	13.9
9 U. 40 Min. „	78.350	763.1	13.9
9 U. 57 Min. „	78.350	763.1	13.9
11 U. „	78.350	763.1	13.9
11 U. 57 Min. „	78.350	763.1	13.9
12 U. 35 Min. „	78.350	763.1	13.9
	Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffes (unkorr.)		
Zwischen 11 und $12^1/_2$ Uhr Mittags	46.452°	765.4 mm	16.3°
	46.452		
	46.450	765.4	16.6
	46.450		
	Siedepunkte des Wassers (unkorr.)		
Zwischen 3 und 7 Uhr Nachmittags	100.000°	770.9 mm	14.2°
	100.095		
	100.100	770.9	14.1
	100.100	770.9	14.1
	100.100		
	100.098	770.9	14.1
	100.096	770.75	14.1
	100.096		
	100.099	770.9	14.2
	100.098		
	100.099	770.9	14.3

Zum Vergleich sind die Beobachtungen von Paul Fuchs abgedruckt, welche er mit einer durch Innehalten der Konstanz der

Temperatur, durch Stabilität u. s. w. sich auszeichnenden Modifikation des BECKMANN'schen Apparates erhalten hat.

Beobachtungsergebnisse von PAUL FUCHS.[1]

Gemessen mit einem metastatischen Thermometer Nr. 8571 aus Jenaer Glas 16^{III} bis zur Skaleneinschmelzung in Dampf.
Der Skalenwert ist unter Berücksichtigung des Kapillarkalibers ermittelt.

Zeit in Minuten	Dampfmantel: I. H_2O	II. H_2O	III. $C_6H_5NH_2$	Siedegefäfs: I. C_6H_6 +79.65[2]	II. H_2O+NaCl 100.75[2]	III. $C_6H_5NH_2$ 183.72[2]
0	99.6°	99.8°	183.7°	+0.000°	+0.080°	+0.070°
5	—	99.8	183.6	0.000	0.050	0.060
10	99.6	—	183.7	0.000	0.070	0.060
15	99.6	—	183.7	0.010	0.090	0.060
20	99.6	—	—	0.010	0.040	0.050
25		99.8	—	0.020	0.055	0.050
30		—	—	0.020	0.045	0.050
35		—	—	0.020	0.055	0.030
40		99.8	—	0.020	0.070	0.040
45		99.8	183.7	0.010	0.000	0.030
50		—	183.7	0.000	0.010	0.020
55		—	183.7	0.040	0.040	0.020
60		—	—	0.040	0.005	0.030
65		99.8	—	0.030	0.010	0.040
70		—	183.7	0.030	0.000	0.040
75		—	183.7	0.040	0.000	0.040
80	99.6	—	—	0.030	0.010	0.050
85		—	—	0.020	0.005	0.000
90		99.8	—	0.020	0.000	0.000
95		—	—	0.000	0.080	0.050
100		—	183.7	0.020	0.085	0.070
105		99.8	—	0.010	0.085	0.090
110		99.8	—	0.020	0.085	0.080
			Gröfste Differenzen:	0.040	0.175[3]	0.090

Während oben genannter Beobachter im Laufe von nicht zwei Stunden, ohne den Versuch zu unterbrechen, in einem komplizierten

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1897) 22, 72.
[2] Siedepunkte für 760.5 mm.
[3] FUCHS giebt hier wohl irrtümlicherweise den Wert 0.085 an.

und kostspieligen Apparat Temperaturdifferenzen bei Benzol von 0.040°, bei Anilin von 0.090°, bei Wasser sogar von 0.175°[1] (die durch Änderungen des Barometerstandes bewirkten Differenzen sind schon berücksichtigt) gefunden hat, weisen meine Zahlen für Wasser nur eine gröfste Differenz von 0.005° (die teilweise noch durch Änderung des Barometerstandes veranlafst sein kann) auf, trotzdem die Versuche auf einen ganzen Nachmittag verteilt waren und, abwechselnd in demselben Apparat Siedepunktsbestimmungen von Lösungsmitteln und von Lösungen vorgenommen wurden.

Einige Male wurde das Thermometer in den Dampf eines gewöhnlichen mit Wasser gefüllten Siedeapparats[2] gebracht, und es zeigte sich, dafs der im Wasserdampf bestimmte Siedepunkt mit dem im Wasser beobachteten übereinstimmte. Man kann also diese Methode sehr vorteilhaft zur Bestimmung des Siedepunkts einer Flüssigkeit benutzen, falls man im Besitz einer genügenden Menge derselben ist.

Ist also nun der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so giefst man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Thätigkeit, nur dafs man in das Siedegefäfs *a* (Fig. 1) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betr. Menge Lösungsmittel die dem Röhrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäfs hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede Achtel Minute, und unterbricht den Versuch, sobald man drei Mal nach einander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *e* aus dem Korken *g* herauszieht und das äufsere Gefäfs *i* nebst dem Propfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschliefst man die Öffnung *b* und das freie Ende der Röhre *e*, wägt den äufserlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat, einschliefslich Glasrohr und Thermometer, auf einer Tarierwage auf Centigramme.

Man reinigt darauf den Apparat, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewicht der Lösung, d. i. die Differenz der beiden Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultiert das

---

[1] Innerhalb 5 Minuten hat Fuchs schon Differenzen von 0.165° erhalten.

[2] Kohlrausch, „Leitfaden der praktischen Physik“, § 22B.

Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz (Prozentgehalt) zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für das Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunktserhöhung dividiert, ergiebt uns das gefundene Molekelgewicht.

Wenn man in dieser Weise mit dem angegebenen Apparat operiert, erhält man Resultate, die, wie aus weiter unten abgedruckten Tabellen hervorgeht, sehr gut mit denen anderer Beobachter übereinstimmen.

Bei einigen Versuchen ist jedoch in etwas anderer Weise verfahren worden. Bei einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen wurde das Einleiten des Dampfes in die Lösung längere Zeit fortgesetzt, und erst der Versuch unterbrochen, als ein deutliches Sinken der Siedetemperatur eintrat. Die Versuche ergaben dann ein zu kleines Molekelgewicht, als dessen Ursache ich das Zurückbleiben des Thermometers ansah. Dem widersprach auch nicht, dafs bei wenigen, der Vollständigkeit halber ausgeführten Versuchen, die vor dem Erreichen des Siedepunkts der Lösung unterbrochen wurden, das Molekelgewicht zu grofs gefunden wurde. Es findet auch hier die alte physikalische Regel Bestätigung, dafs man im Maximum oder Minimum beobachten soll.

Mitteilungen sämtlicher ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen.

Sämtliche[1] ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen sind in folgenden Tabellen mitgeteilt. Am Kopf derselben sind diejenigen Siedepunktserhöhungen (für 1 Gramm - Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel) angeführt, welche von Beckmann nach der van't Hoff'schen Formel $C = \frac{0.02 \cdot T^2}{W}$ berechnet und von ihm in den meisten Fällen angewendet wurden.

In Kolumne 7 sind die direkt beobachteten Temperaturerhöhungen abgedruckt, während die in 8 sich findenden Temperaturdifferenzen auf ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüftes Beckmann'sches Thermometer[2] bezogen sind.

---

[1] Nach Abschlufs der Untersuchung sind mit gutem Erfolge einige Bestimmungen von Körpern ausgeführt worden, deren Molekelgewichte noch nicht ermittelt waren. Die Resultate sind an anderer Stelle (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1169 ff. und 31, 1276) mitgeteilt worden.

[2] Die verwendeten, in $^1/_{20}{}^0$ geteilten Thermometer sind sämtlich durch Vergleichung zweier oder mehrerer Punkte mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg kontrollierten Beckmann'schen Ther-

Spalte 9 enthält die aus den vorangeschickten Siedepunktserhöhungen für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel und aus den korrigierten Erhöhungen sich ergebenden Mol.-Gewichte.

Um die Übereinstimmung meiner Resultate mit dem anderer Beobachter augenfällig zu machen, sind in Kolumne 10 die von letzteren gefundenen Molekelgewichte mitgeteilt.

An die Spitze der Tabelle stelle ich einige rohe Versuche (1—63), bei welchen in Zehntel Grade geteilte Thermometer[1] benutzt wurden. Die Abwägung der Substanz geschah bei diesen Versuchen in der Regel nur mit einer Genauigkeit von einigen Centigrammen. Zur Bestimmung des Gewichtes des Lösungsmittels wurde nach dem Versuch das Siedegefäfs (ohne Thermometer und Rohr) mit einem nicht durchbohrten Korken verschlossen und gewogen. Das Abwägen wurde nur auf einige Decigramme vorgenommen.

---

mometer korrigiert worden. Die Vergleichung wurde so vorgenommen, dafs beide Thermometer neben einander in ein oben beschriebenes Siedegefäfs gebracht und die Siedepunkte zweier Lösungsmittel oder eines Lösungsmittels und einer Lösung mit beiden Thermometern bestimmt wurden. Jeder Versuch wurde einige Male wiederholt. Das in der Nähe von 100° gebrauchte Thermometer wurde in einen gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Siedeapparat ebenfalls neben das Beckmann'sche Thermometer gebracht, und die Siedetemperatur bei verschiedenen Drucken abgelesen.

Die Vergleichung ergab, dafs die Abweichungen nur sehr gering waren und ohne Schaden für die gewöhnlich erforderliche Genauigkeit der Versuche vernachlässigt werden können. Bei den unten abgedruckten Bestimmungen sind jedoch die auf das Beckmann'sche Thermometer korrigierten Temperaturdifferenzen zur Rechnung benutzt worden.

Die auf das Wasserstoffthermometer bezogenen Prüfungsergebnisse des Beckmann'schen Thermometers, die wegen des Vergleichs mit den Resultate anderer Beobachter nicht berücksichtigt wurden, sind folgende:

1. Bei der Quecksilberfüllung	2. in den Temperaturen	3. und einer mittleren Temperatur des herausragenden Fadens von etwa	4. ist 1 Grad der willkürlichen Teilung gleich Grad C.
I.	0—5	15	0.992
II.	55—60	27	1.016
III.	95—100	32	1.029

Ergiebt die Beobachtung, dafs die mittlere Fadentemperatur um etwa 6° höher oder niedriger ist, als in Spalte 3 angegeben wurde, so ist der in Spalte 4 verzeichnete zugehörige Gradwert um 0.001 Grad zu verringern bezw. zu vergröfsern.

[1] Bei den Versuchen 7 u. 8 wurde das Beckmann'sche Thermometer benutzt.

Tabelle I.

Lösungsmittel: Äthyläther.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
1	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	3.15	88.1
2	"	"	3.22	80.1
3	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	3.07	89.8
4	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	3.09	76.9
5	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2.NH = 169$	3.32	75.3
6	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.50	13.6

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.[4]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
7[5]	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.37	86.8
8[5]	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	4.55	96.0

Lösungsmittel: Aceton.[6]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
9	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.89	35.6
10	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	1.88	37.7
11	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	1.86	34.6
12	"	"	1.87	34.6
13	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	1.90	36.3

Lösungsmittel: Chloroform.[7]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
14	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.88	72.1
15	Phtalimidin	$C_6H_4 < {CO \atop CH_2} > NH = 133$	0.87	65.9
16	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	1.01	23.8
17	"	"	1.48	22.6
18	Acetanilid	$C_6H_5.NH(C_2H_3O) = 135$	0.66	25.3
19	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.87	22.6

[1] Präparat von J. D. Riedel in Berlin (Preis à kg 1.— Mk.).

[2] Bei den rohen Versuchen (1—63) sind die Temperaturdifferenzen nicht korrigiert worden. Das in Spalte 9 angegebene Molekelgewicht ist also bei diesen Versuchen aus der direkt beobachteten Temperaturerhöhung berechnet worden.

[3] B resp. Bz oder S bezeichnet, dafs die angeführten Molekelgewichte unter denselben Bedingungen von Beckmann (cf. *Zeitschr. phys. Chem.* [1889] **3**, 604; [1889] **4**, 542; [1890] **6**, 438; [1891] **8**, 226; [1896] **21**, 254) resp. von Biltz oder seinen Schülern (cf. Biltz, „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung", [1898], S. 140), oder Schlamp (cf. *Zeitschr. phys. Chem.* [1894] **14**, 272) ermittelt worden sind. Da bekanntlich die nach der Siedemethode gefundenen Molekular-

Tabelle I.

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 21.1°.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Korrigierte Temperaturerhöhung[3]	9. Gefundenes Molekelgewicht[3]	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte[3]
3.58	0.59		*128*	B **127**
4.02	0.645		*132*	B **128**
3.42	0.62		*116*	B **115, 113**
4.02	0.67		*127*	B **123**
4.41	0.52		*179*	—
11.03	1.70		*137*	B **138**

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 23.7°.

6.	7.	8.	9.	10.
1.58		0.272	*138*	B **137, 132, 131**
4.74		0.64	*176*	—

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 16.7°.

6.	7.	8.	9.	10.
5.31	0.71		*125*	B **133**
4.99	0.71		*117*	B **119, 120**
5.38	0.89		*101*	—
5.41	0.89		*101*	—
5.23	0.51		*171*	—

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 36.6°.

6.	7.	8.	9.	10.
2.61	0.70		*136*	B **129**
1.32	0.36		*134*	—
4.24	1.12		*139*	B **131**
6.55	1.70		*141*	B **131**
2.61	0.67		*143*	—
3.85	0.83		*170*	—

gewichte sich häufig mit der Konzentration der Lösung ändern, so sind, falls keine Bestimmungen bei dem betreffenden Prozentgehalt ausgeführt worden sind, die annähernd inter- oder extrapolierten Werte abgedruckt.

[4] Kahlbaum'sches Präparat (laut Preisliste vom Novbr. 1897 à kg 1.50 Mk.).

[5] Bei den Versuchen 7 und 8 wurde das Beckmann'sche Thermometer benutzt.

[6] Kahlbaum'sches Präparat vom Siedepunkt 56—58° laut Preisliste vom November 1897 à kg 1.80 Mk.

[7] Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin à kg 3 Mk., nach dem Behandeln mit Chlorcalcium fraktioniert destilliert.

Lösungsmittel: Wasser.

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
20	Borsäure	$B(OH)_3 = 62$	0.89	17.29
21	"	"	0.93	11.9
22	"	"	1.086	13.43
23	Harnstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.68	14.2
24	"	"	0.71	14.4
25	"	"	0.82	13.9
26	"	"	0.82	13.9
27	"	"	0.608	10.23
28	"	"	0.703	11.71
29	"	"	0.84	13.6
30	"	"	0.86	13.7
31	"	"	0.86	13.1
32	"	"	0.98	14.4
33	"	"	0.93	13.4
34	"	"	1.00	13.1
35	"	"	0.87	11.2
36	Natriumacetat	$CH_3.COONa = 82$	0.626	14.17
37	"	"	0.977	14.92
38	"	"	1.301	13.96
39	"	"	2.292	14.91
40	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.418	13.11
41	"	"	0.480	14.22
42	"	"	0.518	11.85
43	"	"	0.460	10.33
44	"	"	0.723	11.40
45	"	"	0.767	10.33
46	"	"	0.944	12.06
47	"	"	0.900	11.46
48	"	"	1.069	13.43
49	"	"	1.584	14.78
50	Salicyls. Lithium	$C_6H_4(OH).COOLi = 144$	0.465	14.75
51	"	"	0.607	14.42
52	"	"	0.780	13.65
53	"	"	0.833	14.52
54	"	"	0.653	11.07
55	"	"	0.856	13.71
56	"	"	0.778	11.41
57	"	"	1.382	12.76
58	"	"	1.406	13.34

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 5.2°.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
5.15	0.385		*69.5*	**B 66.6, 63.9, 65.3, 62.9, 64.0**
7.82	0.60		*67.8*	**B 65.4, 65.0, 63.5, 62.6, 64.0**
8.09	0.60		*70.1*	
4.79	0.32		*77.8*	**B 72**
4.93	0.38		*67.4*	**B 72**
5.90	0.48		*63.9*	**B 72**
5.90	0.50		*60.1*	**B 72**
5.94	0.47		*65.7*	**B 72**
6.00	0 48		*65.0*	**B 72**
6.18	0.50		*64.3*	**B 72**
6.28	0.50		*65.3*	**B 72**
6.56	0.50		*68.2*	**B 73**
6.81	0.52		*68.1*	**B 73**
6.94	0.595		*60.6*	**B 73**
7.63	0.59		*67.3*	**B 73**
7.77	0.59		*68.5*	**B 73**
4.42	0.50		*46.0*	**B 47.6, S 46.9**
6.55	0.75		*45.4*	**B 46.1, S 45.7**
9.32	1.07		*45.3*	**B 45.0, S 43.7**
15.37	1.80		*44.4*	**B 42.9**
3.19	0.68		*24.4*	**S 24.5**
3.38	0.68		*25.8*	**S 24.4**
4.37	0.81		*28.1*	**S 23.8**
4.45	0.79		*29.3*	**S 23.8**
6.34	1.37		*24.1*	**S 22.8**
7.43	1.50		*25.8*	—
7.83	1.82		*22.4*	—
7.85	1.80		*22.7*	—
7.96	1.80		*23.0*	—
10.72	2.60		*21.4*	—
3.15	0.20		*82*	**S 76**
4.21	0.23		*95*	**S 79**
5.71	0.33		*90*	**S 82**
5.74	0.35		*85*	**S 82**
5.90	0.33		*93*	**S 82**
6.24	0.34		*95*	**S 83**
6.82	0.35		*101*	**S 83**
10.36	0.54		*100*	**S 84**
10.54	0.55		*100*	**S 84**

Lösungsmittel: Wasser.

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
59	Kaliumjodid	KJ = 166	0.789	11.97
60	„	„	0.910	11.36
61	„	„	1.033	11.06
62	„	„	1.075	10.38
63	„	„	1.184	10.22

Bei den Versuchen 1 bis 5 diente als Siedegefäfs eine WOULFFsche Flasche, bei dem Versuch 6 ein weites Reagenzglas. Bei den Versuchen 7 bis 15 wurde eine Pulverflasche, bei den Versuchen 16 bis 63 ein Reagensglas mit Ansatzrohr verwendet. Bei diesen Versuchen waren die Siedegefäfse weder mit einem Luft-, noch mit einem Dampfmantel umgeben.

Trotz des wenig exakten Arbeitens und der Anwendung eines nur in Zehntel Grade geteilten Thermometers sind die Abweichungen der Resultate von den von BECKMANN und von SCHLAMP gefundenen Werten relativ gering. Die Unterschiede betragen bei den Lösungsmitteln Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform im Maximum ca. 8 %, bei Wasser, dessen Konstante sehr klein ist, im Maximum ungefähr 20 %, trotzdem sogar bis zu einer Erhöhung von nur 0.2° herabgegangen wurde.

Tabelle II.

Lösungsmittel: Äthyläther.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
64	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.5535	8.09
65	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.5845	8.87
66	Chinolin	$C_9H_7N = 129$	0.735	8.27

[1] Angaben betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 5.2°.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.59	0.36		*95*	S **88**
8.01	0.44		*95*	S **88**
9.34	0.50		*97*	S **88**
10.36	0.50		*108*	S **89**
11.59	0.66		*91*	S **89**

Die Differenzen zwischen den aus der Formel berechneten und den von mir gefundenen Werten sind naturgemäfs sehr grofs, wenn Elektrolyte in wässriger Lösung untersucht wurden. Bei den übrigen Lösungsmitteln ist die Maximaldifferenz etwa 10 $^0/_0$.

Bei Besprechung der genaueren Versuche werde ich noch Gelegenheit haben, auf einige Abweichungen zurückzukommen, welche schon aus den mitgeteilten Zahlen zu erkennen sind.

Zu allen folgenden Bestimmungen dienten Thermometer, welche in zwanzigstel Grade geteilt waren.

Bei den in Tabelle II angeführten Versuchen war das Siedegefäfs (Reagenzglas mit Ansatzrohr) von einem Luftmantel umgeben. Die Unterbrechung des Versuchs wurde erst vorgenommen, als ein Sinken der Siedetemperatur der Lösung beobachtet wurde.

Tabelle II.

Lösungsmittel: Äthyläther.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekular-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.84	1.15	1.15	*126*	B **132**
6.59	1.105	1.105	*126*	B **128**
8.89	1.394	1.394	*135*	—

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
67	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.5386	12.63
68	„	„	0.6243	12.48
69	„	„	0.919	11.74
70	Campher	$C_9H_{16}CO = 152$	0.573	13.49
71	„	„	0.6055	12.33
72	„	„	0.5957	11.92
73	„	„	1.0712	12.39
74	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.9758	12.95
75	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.7654	13.58
	Lösungsmittel: Aceton.[1]			
76	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.375	6.91
77	„	„	0.6175	8.05
78	„	„	0.6111	6.85
79	Campher	$C_9H_{16}CO = 152$	0.3602	6.58
80	„	„	0.5577	7.22
81	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.3268	6.73
82	„	„	0.5160	6.78
	Lösungsmittel: Äthylalkohol.[2]			
83	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.176	8.38
84	„	„	0.2655	7.95
85	„	„	0.352	6.96
86	„	„	0.339	6.54
87	Äthylbenzoat	$C_6H_5.COO.C_2H_5 = 150$	0.411	6.60
88	„	„	0.5875	6.29
89	Acetanilid	$C_6H_5NH.(C_2H_3O) = 135$	0.498	7.92
90	„	„	0.5775	8.28
91	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.4315	7.95
92	„	„	0.551	7.07
93	„	„	0.633	7.12
94	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	0.353	8.76
95	„	„	0.502	7.20
96	„	„	0.336	7.06

[1] Angaben betreffs der Konstante und des Präparats s. oben.
[2] 99.8 %iger Alkohol von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
4.27	0.805	0.814	*124*	B **131, 135**
5.00	0.93	0.94	*126*	B **136**
7.85	1.425	1.441	*129*	B **138**
4.25	0.695	0.703	*143*	B **167, 167**
4.91	0.74	0.748	*156*	B **168, 168**
5.00	0.77	0.778	*152*	B **168, 168**
8.65	1.28	1.294	*158*	B **170, 172**
7.54	0.71	0.718	*249*	B **266**
5.64	0.79	0.798	*167*	—

5.43	0.755	0.755	*120*	B **133**
7.67	1.001	1.001	*128*	B **137**
8.92	1.185	1.185	*126*	B **139**
5.48	0.625	0.625	*147*	B **153**
7.72	0.86	0.86	*150*	B **156**
4.86	0.74	0.74	*110*	B **119, 120**
7.61	1.11	1.11	*114*	B **120, 122**

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 11.5°.

2.10	0.157	0.154	*157*	B **147**
3.34	0.25	0.245	*157*	B **152**
5.06	0.40	0.392	*148*	B **158**
5.19	0.39	0.382	*156*	B **159**
6.23	0.435	0.426	*168*	B **184**
9.34	0.64	0.627	*171*	B **188**
6.29	0.545	0.534	*136*	B **147**
6.98	0.61	0.598	*134*	B **148**
5.43	0.535	0.524	*119*	B **126**
7.79	0.76	0.745	*120*	—
8.88	0.88	0.862	*119*	—
4.03	0.46	0.451	*103*	B **106**
6.97	0.815	0.799	*100*	B **104**
11.84	1.445	1.416	*96*	B **100**

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
97	Weinsäure	$(CHOH)_2(COOH_2)$ = **150**	0.415	9.74
98	„	„	0.441	7.57
99	„	„	0.469	8.00
100	„	„	0.599	8.45
101	Harnstoff	$CO(NH_2)_2$ = **60**	0.1044	8.26
102	„	„	0.166	6.91
103	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2$ = **210**	0.423	7.03
104	Salicylsäure	$C_6H_4.OH.COOH$ = **138**	0.5525	7.27
105	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$ = **169**	0.7355	8.07
106	Kaliumacetat	$CH_3.COOK$ = **98**	0.308	6.32
107	„	„	0.4665	7.24
108	Lithiumchlorid	$LiCl$ = **42.5**	0.144	8.68
109	„	„	0.213	6.64
110	„	„	0.287	8.49
111	Quecksilberchlorid	$HgCl_2$ = **271**	0.771	7.04
112	Cadmiumjodid	CdJ_2 = **366**	0.423	7.64

Die vorstehende Tabelle zeigt, dafs die von mir gefundenen Molekelgewichte fast durchweg kleiner[1] sind, als die von Beckmann ermittelten. Die Maximaldifferenz beträgt ungefähr 15 %. Dafs dies in der zu späten Unterbrechung des Versuches seine Ursache hat, wird ein Vergleich mit den in folgenden Tabellen mitgeteilten Zahlen lehren.

Tabelle III enthält Bestimmungen, die mit demselben Apparate ausgeführt wurden, wie die in Tabelle II zusammengestellten. Die

[1] Nur 2 von den 49 in Tabelle II zusammengestellten Versuchen haben ein gröfseres Molekelgewicht ergeben, als Beckmann unter entsprechenden Bedingungen erhalten hat. Die Differenzen sind in diesen beiden Fällen nur ge-

Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 11.5°.

6. g Substanz auf)0 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
4.26	0.345	0.338	*145*	B **152**
5.83	0.51	0.50	*134*	B **151**
5.86	0.50	0.49	*137*	B **151**
7.09	0.625	0.613	*133*	B **150**
1.26	0.25	0.245	*57.5*	B **62.0, 63.5**
2.40	0.477	0.467	*59.1*	B **64.5, 63.3**
6.02	0.310	0.304	*228*	B **247, 236**
7.60	0.695	0.681	*128*	B **135, 141**
9.11	0.60	0.588	*178*	—
4.88	0.605	0.593	*95*	B **96**
6.44	0.785	0.769	*96*	B **98**
1.66	0.59	0.578	*33.4*	B **37.2**
3.21	1.15	0.127	*32.8*	B **34.7**
3.38	1.24	1.215	*30.7*	B **34.3**
10.95	0.49	0.48	*261*	B **264**
5.54	0.205	0.201	*317*	B **347, 326**

Versuche wurden jedoch unterbrochen, bevor die Siedetemperatur der Lösung sank.

Nachstehend abgedruckte Zahlen liefern einen Beweis für die Brauchbarkeit des Verfahrens bei niedrig siedenden Lösungsmitteln, auch wenn ein nur mit einem Luftmantel umgebenes Siedegefäfs benutzt wird. Die Abweichungen von den Beckmann'schen Werten sind äufserst gering und betragen höchstens 5°/₀.

---

ring und sind wohl auf Ablesungsfehler zurückzuführen, da die Erhöhungen nur klein waren.

Tabelle III.

Lösungsmittel: Äthyläther.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
113	Naphthalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.474	7.47
114	Äthylbenzoat	$C_6H_5.COOC_2H_5$ 150	0.4315	7.55
115	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	0.3815	7.33
116	"	"	0.6021	8.67
117	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.2759	8.11
118	Chinolin	$C_9H_7N = 129$	0.1687	8.60
119	"	"	0.2563	7.77
120	"	"	0.3415	7.85
121	Salicylsäure	$C_6H_4(OH)COOH = 138$	0.139	7.43
122	"	"	0.183	6.79
123	"	"	0.351	9.01
124	"	"	0.3065	7.47
125	Thymol	$C_{10}H_{13}.OH = 150$	0.1305	7.61
126	"	"	0.338	6.70
127	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.1104	7.76
128	"	"	0.1748	7.69
129	"	"	0.2095	7.88
130	"	"	0.374	8.75
131	"	"	0.483	7.80
132	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.3378	6.93

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
133	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.6343	12.67
134	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.289	13.01
135	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.1961	13.13
136	Azobenzol	$(C_6H_5.N)_2 = 182$	0.5280	12.63

Bei allen folgenden Versuchen war der Siedeapparat von einem Dampfmantel umgeben.

[1] Angaben betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.
[2] In einer 4.74 %igen Lösung.
[3] In einer 2.41 %igen Lösung.

Tabelle III.

Lösungsmittel: Äthyläther.

6. g Substanz auf) g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.35	1.04	1.04	*129*	**B 131**
5.71	0.80	0.80	*151*	**B 151**[2]
5.20	0.945	0.945	*116*	**B 119, 118**
6.99	1.218	1.218	*121*	**B 122, 123**
3.40	0.35	0.35	*205*	**B 207, 208**
1.96	0.348	0.348	*119*	} **B 128**[3]
3.30	0.547	0.547	*128*	
4.35	0.72	0.72	*127*	
1.87	0.297	0.297	*133*	**B 137, 132**
2.70	0.448	0.448	*128*	**B 132, 136**
3.90	0.625	0.625	*132*	**B 133**
4.10	0.669	0.669	*129*	**B 133**
1.71	0.25	0.25	*145*	} **B 145**[4]
5.04	0.765	0.765	*139*	
1.42	0.195	0.195	*154*	—
2.27	0.303	0.303	*158*	—
2.66	0.355	0.355	*158*	—
4.27	0.573	0.573	*157*	—
6.19	0.795	0.795	*164*	—
4.88	0.582	0.582	*177*	—

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

6.	7.	8.	9.	10.
5.00	0.471	0.476	*249*	**B 254**
2.22	0.310	0.313	*168*	**B 178, 170, 182**
1.49	0.163	0.165	*214*	**B 217**[5]
4.19	0.560	0.566	*175*	—

In Tabelle IV sind einige Versuche mitgeteilt, die absichtlich zu spät unterbrochen wurden.

---

[4] In einer 2.35 %igen Lösung.

[5] In einer 1.19 %igen Lösung.

Tabelle IV.

Lösungsmittel: Aceton.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
137	Naphtalin	$C_{10}H_{18} = 128$	0.4094	6.47
138	"	"	0.5438	6.13
	Lösungsmittel: Chloroform.[1]			
139	Naphtalin	$C_{10}H_{18} = 128$	0.7388	13.33
	Lösungsmittel: Äthylalkohol.[1]			
140	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.454	7.45
141	"	"	0.4594	6.76
142	"	"	0.523	7.53
	Lösungsmittel: Benzol.[3]			
143	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.2968	6.12

Die gefundenen Molekelgewichte sind sämtlich kleiner als die entsprechenden BECKMANN'schen Werte, wie dies nach dem vorangegangenen zu erwarten war.

Tabelle IVa.

Lösungsmittel: Aceton.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
144	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3955	6.19
145	"	"	0.5294	7.37

[1] Angaben betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.
[2] In einer 4.42%igen Lösung.
[3] Krystallisiertes, thiophenfreies Präparat von C. A. F. KAHLBAUM, laut Preisliste vom November 1897 à kg 3 Mk. 75 Pf.

Tabelle IV.

Lösungsmittel: Aceton.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.33	0.83	0.83	*127*	B **135**
8.87	1.185	1.185	*125*	B **139**
Lösungsmittel: Chloroform.				
5.54	1.63	1.63	*124*	B **131**
Lösungsmittel: Äthylalkohol.				
6.09	0.61	0.598	*117*	B **124**[2]
6.80	0.672	0.659	*119*	
6.95	0.685	0.671	*119*	
Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel = 26.7°.				
4.85	0.735	0.728	*178*	B **193**

Der Vollständigkeit halber seien auch zwei zu früh unterbrochene Versuche mitgeteilt. Die Resultate derselben waren natürlich zu grofs.

Tabelle IVa.

Lösungsmittel: Aceton.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-Gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.39	0.75	0.75	*142*	B **135**
7.19	0.82	0.82	*146*	B **136**

In Tabelle V sind sämtliche Bestimmungen zusammengestellt, welche nach dem endgiltigen Verfahren ausgeführt wurden.

Tabelle V.

Lösungsmittel: Äthyläther.[1]

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
146	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.4724	6.92
147	„	„	0.5469	7.15
148	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.3113	6.86
	Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.[2]			
149	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.5617	12.74
150	„	„	0.8529	11.81
151	Campher	$C_9H_{16}.CO = 152$	0.5995	11.55
152	„	„	0.9960	10.85
153	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.7328	11.57
154	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.2038	11.32
155	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.2400	11.57
156	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.6268	11.86
157	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.5382	10.82
	Lösungsmittel: Aceton.[3]			
158	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.2344	6.24
159	„	„	0.4359	8.22
160	„	„	0.3026	5.40
161	„	„	0.3569	6.19
162	„	„	0.4696	7.34
163	„	„	0.4657	6.64
164	„	„	0.4390	5.96
165	„	„	0.4202	5.64
166	„	„	0.4806	5.99
167	„	„	0.4288	5.34
168	„	„	0.5008	6.23
169	„	„	0.4807	5.93
170	„	„	0.5554	6.76
171	„	„	0.4958	5.84
172	„	„	0.4885	5.71
173	„	„	0.4953	5.38
174	„	„	0.4838	5.23
175	Campher	$C_9H_{16}.CO = 152$	0.5038	6.88

[1] Die Untersuchungen in ätherischer Lösung sind auf eine geringe Zahl beschränkt worden, da bereits die Versuche in dem Apparate mit Luftmantel vorzügliche Werte gaben.

Tabelle V.

Lösungsmittel: Äthyläther.

6. g Substanz auf 00 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Korrigierte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
6.83	1.105	1.105	*130*	B 132
7.65	1.24	1.24	*130*	B 133
4.54	0.512	0.512	*187*	—
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.				
4.41	0.775	0.784	*133*	B 131, 135
7.22	1.28	1.294	*132*	B 138
5.19	0.74	0.748	*164*	B 168, 168
9.18	1.285	1.299	*167*	B 171
6.33	0.565	0.571	*263*	B 260
1.80	0.198	0.200	*213*	B 217[3]
2.07	0.26	0.263	*187*	B 178, 182, 169
5.29	0.695	0.703	*178*	—
4.97	0.615	0.622	*189*	—
Lösungsmittel: Aceton.				
3.76	0.465	0.465	*135*	B 130
5.30	0.683	0.683	*130*	B 133
5.60	0.72	0.72	*130*	B 133
5.77	0.725	0.725	*133*	B 134
6.40	0.825	0.825	*130*	B 135
7.01	0.897	0.897	*131*	B 136
7.37	0.947	0 947	*130*	B 136
7.45	0.955	0.955	*130*	B 136
8.02	1.045	1.045	*129*	B 137
8.03	1.005	1.005	*133*	B 137
8.04	1.007	1.007	*133*	B 137
8.11	1.03	1.03	*131*	B 138
8.22	1.007	1.007	*136*	B 138
8.49	1.095	1.095	*130*	B 138
8.56	1.077	1.077	*133*	B 138
9.21	1.16	1.16	*133*	B 139
9.25	1.185	1.185	*130*	B 139
7.32	0.825	0.825	*148*	B 155

[2] Angaben betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.
[3] In einer 1.19 %igen Lösung.

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
176	Campher	$C_9H_{16}.CO = 152$	0.6736	6.81
177	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.341	6.86
178	»	»	0.5463	6.37
179	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	0.3735	6.43
180	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.5908	6.94
181	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.555	8.19

Lösungsmittel: Chloroform.[1]

1.	2.	3.	4.	5.
182	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.2497	12.64
183	»	»	0.570	14.36
184	»	»	0.5762	12.74
185	»	»	0.5068	11.20
186	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.5518	12.88
187	»	»	0.6315	11.73
188	»	»	0.6519	11.57
189	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.5043	14.39
190	Salicylsäure	$C_6H_4.OH.COOH = 138$	0.6378	12.86
191	Campher	$C_9H_{16}.CO = 152$	0.6117	11.76
192	Äthylbenzoat	$C_6H_5.COOC_2H_5 = 150$	0.6142	11.04

Lösungsmittel: Äthylalkohol.[1]

1.	2.	3.	4.	5.
193	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3342	7.06
194	Äthylbenzoat	$C_6H_5.COOC_2H_5 = 150$	0.4256	6.92
195	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.5068	6.72
196	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.361	7.73
197	»	»	0.438	7.31
198	»	»	0.4011	6.54
199	»	»	0.4103	6.59
200	»	»	0.4384	6.97
201	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	0.6734	7.46
202	»	»	0.7096	7.00
203	»	»	0.7084	6.78
204	»	»	0.7179	6.40
205	Harnstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.1634	7.83
206	Acetanilid	$C_6H_5NH(C_2H_3O) = 135$	0.5334	7.00
207	Salicylsäure	$C_6H_4(OH)COOH = 138$	0.4948	6.60

[1] Angaben betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
9.89	1.09	1.09	151	B 158
4.97	0.722	0.722	115	B 119, 120
8.58	1.25	1.25	115	B 121, 122
5.81	0.989	0.989	98	—
8.51	0.85	0.85	167	—
6.78	0.61	0.61	186	—
		Lösungsmittel: Chloroform.		
1.98	0.55	0.55	132	B 128
3.97	1.14	1.14	128	B 130
4.52	1.265	1.265	131	B 131
4.53	1.29	1.29	129	B 131
4.28	0.79	0.79	198	B 205
5.38	0.96	0.96	205	B 206
5.64	1.025	1.025	201	—
3.50	0.58	0.58	221	B 219
4.96	0.75	0.75	242	B 253
5.20	1.292	1.292	147	B 142
5.56	1.41	1.41	144	B 145
		Lösungsmittel: Äthylalkohol.		
4.73	0.335	0.332	164	B 157
6.15	0.392	0.388	182	B 183
7.54	0.378	0.374	232	B 255, 243
4.67	0.44	0.431	125	B 124
5.99	0.575	0.563	122	—
6.13	0.585	0.573	123	—
6.23	0.585	0.573	125	—
6.29	0.600	0.588	123	—
9.03	1.090	1.068	97	B 102
10.14	1.239	1.214	96	B 101
10.45	1.255	1.230	98	B 101
11.22	1.383	1.355	95	B 100
2.08	0.370	0.366	65.4	B 63.1
7.62	0.610	0.604	145	B 149
7.50	0.640	0.634	136	B 141, 135

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
208	Weinsäure	$(CHOH)_2(COOH)_2 = 150$	0.3137	6.90
209	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH = 169$	0.4871	7.31
210	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.2059	6.79
211	"	"	0.2952	6.74
212	Cadmiumjodid	$CdJ_2 = 366$	0.4929	7.30
213	Quecksilberchlorid	$HgCl_2 = 271$	0.8665	6.84
214	Kaliumacetat	$CH_3.COOK = 98$	0.5148	7.16
	Lösungsmittel: Benzol.[1]			
215	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3825	7.26
216	"	"	0.3971	6.44
217	Äthylbenzoat	$C_6H_5.COOC_2H_5 = 150$	0.6734	7.16
218	"	"	0.5957	6.09
219	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.3128	6.89
220	"	"	0.3383	6.75
221	Benzil	$(C_6H_5.CO)_2 = 210$	0.3989	6.67
222	"	"	0.5288	6.70
223	Benzoësäure	$C_6H_5.COOH = 122$	0.4511	6.31
224	"	"	0.5017	6.07
225	Salicylsäure	$C_6H_4(OH).COOH = 138$	0.4413	7.01
226	"	"	0.3708	5.87
227	Acetanilid	$C_6H_5NH(C_2H_3O) = 135$	0.5074	6.64
228	"	"	0.6279	6.89
	Lösungsmittel: Wasser.[1]			
229	Mannit	$C_6H_8(OH)_6 = 182$	0.9425	7.44
230	"	"	1.0863	7.95
231	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11} = 343$	1.2145	11.03
232	"	"	1.7997	7.45
233	Borsäure	$B(OH)_3 = 62$	0.6453	8.04
234	"	"	0.8686	7.73
235	Harnstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.4941	7.49
236	"	"	0.634	8.09
237	Quecksilberchlorid	$HgCl_2 = 271$	1.1715	8.65

[1] Angabe betreffs der Konstante und des Präparates s. oben.

[2] Bei dem Versuche 237 enthielt, verursacht durch die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids mit Wasserdampf, die im Mantel kondensierte Flüssigkeit

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperatur-erhöhung	8. Korrigierte Temperatur-erhöhung	9. Gefundenes Molekel-gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
4.55	0.365	0.361	*145*	**B 151**
6.66	0.435	0.431	*178*	—
3.03	1.068	1.057	*33.0*	**B 35.2**
4.38	1.790	1.772	*28.4*	**B 32.2**
6.75	0.220	0.218	*356*	**B 349, 325**
12.67	0.535	0.530	*275*	**B 264**
7.19	0.824	0.816	*101*	**B 98**

Lösungsmittel: Benzol.

6.	7.	8.	9.	10.
5.27	1.00	0.99	*142*	**B 143**
6.17	1.157	1.146	*144*	**B 144**
9.41	1.600	1.584	*158*	**B 168**
9.78	1.670	1.653	*158*	**B 168**
4.54	0.645	0.639	*190*	**B 192**
5.01	0.720	0.713	*188*	**B 193**
5.98	0.693	0.686	*233*	**B 231, 237, 242**
7.89	0.903	0.894	*236*	**B 235, 241, 250**
7.15	0.830	0.822	*232*	**B 244**
8.26	0.96	0.95	*232*	**B 246**
6.30	0.700	0.693	*243*	**B 242**
6.32	0.682	0.675	*250*	**B 242**
7.64	0.800	0.792	*257*	**B 260**
9.11	0.915	0.906	*268*	**B 284**

Lösungsmittel: Wasser.

6.	7.	8.	9.	10.
12.67	0.354	0.360	*183*	**B 188**
13.67	0.386	0.392	*182*	**B 187**
11.02	0.161	0.164	*349*	**B 370**
24.16	0.366	0.372	*338*	**B 354**
8.03	0.630	0.640	*65.2*	**B 65.4, 65.0, 63.5, 63.2, 62.6**
11.24	0.903	0.917	*63.7*	**B 65.0, 64.9, 63.1, 62.4, 62.6**
6.60	0.539	0.548	*62.6*	**B 73**
7.84	0.613	0.623	*65.4*	**B 73**
13.54	0.207	0.210	*335*	**B 297, 319, 312**[2]

eine geringe, kaum wägbare Menge des Salzes. In vielen anderen Fällen hat die Prüfung der im äufseren Glase resp. in der Vorlage sich befindenden kondensierten Flüssigkeit auf Substanz stets ein negatives Resultat gehabt.

1. Versuch Nr.	2. Substanz Name	3. Substanz Formel und Mol.-Gewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g
238	Quecksilberchlorid	$HgCl_2 = 271$	1.4182	8.58
239	"	"	1.4060	8.50
240	"	"	1.2037	6.11
241	Cadmiumjodid	$CdJ_2 = 366$	1.409	8.40
242	"	"	2.0192	8.07
243	Natriumacetat	$CH_3.COONa = 82$	0.610	8.16
244	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.3266	7.23
245	"	"	0.4894	7.83
246	"	"	0.550	7.38
247	Salicyls. Lithium	$C_6H_4.OH.COOLi = 144$	0.6881	8.29
248	Natriumchlorid	$NaCl = 58.5$	0.3909	9.35
249	"	"	0.5977	9.66
250	"	"	0.5334	8.39
251	"	"	0.5539	8.55
252	"	"	0.5975	8.22
253	"	"	1.0504	8.66
254	"	"	1.016	8.33
255	Natriumbromid	$NaBr = 103$	0.699	7.72
256	"	"	1.509	8.42
257	Natriumjodid	$NaJ = 150$	0.9702	8.04
258	"	"	1.5047	7.72
259	Salicyls. Natrium	$C_6H_4(OH)COONa = 160$	0.7937	8.33
260	"	"	1.1224	10.10
261	Kaliumjodid	$KJ = 166$	0.7696	8.25
262	"	"	1.0978	7.75
263	Kaliumnitrat	$KNO_3 = 101$	0.778	8.44
264	"	"	0.9246	7.99
265	Calciumchlorid	$CaCl_2 = 111$	0.4923	9.20
266	"	"	0.8443	7.75

Um sich von der Brauchbarkeit des Verfahrens zu überzeugen, braucht man nur einen Blick auf die in den Tabellen III und V mitgeteilten Versuche zu werfen, deren Resultate ausgezeichnet mit denen anderer Beobachter übereinstimmen. Die durchschnittliche Abweichung beträgt ungefähr 3 %.

Gröfsere Differenzen zeigen die Zahlen für Lithiumchlorid (Abweichung ca. 10 %) in äthylalkoholischer Lösung, Äthylbenzoat (ca. 6 %) in Benzol, ferner Lithiumchlorid (ca. 10 %), Chlornatrium

6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Korrigierte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
16.53	0.256	0.259	*332*	**B 308, 322, 326**
16.54	0.273	0.277	*311*	**B 308, 322, 326**
19.70	0.307	0.312	*329*	**B 335, 318**
16.77	0.250	0.254	*343*	**B 365, 351**
25.02	0.385	0.391	*333*	**B 351**
7.48	0.890	0.904	*43.0*	**B 45.7, S 45.2**
4.53	1.093	1.110	*21.2*	**S 23.7**
6.25	1.534	1.559	*20.8*	**S 22.9**
7.46	1.940	1.971	*19.7*	**S 21.8**
8.30	0.500	0.508	*85*	**S 83**
4.18	0.665	0.676	*32.2*	**Bz 29.5**
6.19	1.010	1.026	*31.4*	**Bz 29.3**
6.36	1.063	1.080	*30.7*	**Bz 29.3**
6.48	1.050	1.067	*31.6*	**Bz 29.2**
7.27	1.216	1.235	*30.6*	**Bz 29.0**
12.13	2.143	2.177	*29.0*	—
12.20	2.152	2.186	*29.0*	—
9.06	0.857	0.871	*54.1*	**S 55.7**
17.92	1.843	1.872	*49.8*	**S 51.2**
12.07	0.823	0.836	*75*	**S 77**
19.49	1.345	1.367	*74*	**S 72**
9.53	0.546	0.555	*89*	**S 93**
11.11	0.645	0.655	*88*	**S 93**
9.33	0.543	0.552	*88*	**S 88**
14.17	0.845	0.859	*86*	**S 89**
9.22	0.785	0.797	*60.2*	**Bz 60.8**
11.57	0.960	0.975	*61.7*	**Bz 62.4**
5.35	0.633	0.643	*43.3*	**S 41.1**
10.89	1.458	1.481	*38.2*	**S 37.9**

(ca. 6%) und vornehmlich Harnstoff (ca. 12%) in Wasser. Es scheinen jedoch bei diesen Bestimmungen keine beträchtlichen Versuchsfehler meinerseits vorzuliegen, da meine Werte untereinander gut übereinstimmen.

Die angeführten Zahlen für Natriumchlorid lehren, daſs die Dissoziation in wässeriger Lösung mit steigender Konzentration fortschreitet, während dies aus den von Biltz mitgeteilten Versuchsergebnissen nicht hervorgeht.



BECKMANN[1] fand als Molekelgewicht für Harnstoff in Wasser bei verschiedenen Prozentgehalten 72—74 statt 60 und gab als Grund dieser beträchtlichen Abweichung (etwa 20 %) vom normalen Molekelgewicht die teilweise Umwandlung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak an. Wenn dies die Ursache ist, so muſs die Zersetzung bei diesem Verfahren eine geringere sein, da der Versuch in sehr kurzer Zeit verläuft. Ich erhielt thatsächlich bedeutend richtigere Zahlen. Die genaueren Bestimmungen lieferten die Werte 62.6 und 65.4, während eine groſse Zahl roher Bestimmungen um diese Werte schwanken.

Ferner scheinen die Werte in Acetonlösung sämtlich etwas zu niedrig zu sein. Die Durchschnittsabweichung beträgt jedoch nur ungefähr 3.5 %, die Maximaldifferenz etwa 7 %. Vielleicht ist die Verschiedenheit der von BECKMANN und von mir angewendeten Präparate die Ursache hiervon.[2] Die Differenzen kommen für die Praxis kaum in Betracht und lassen sich leicht durch Änderung der Konstante[3] eliminieren.

Ich kann wohl behaupten, daſs von der groſsen Anzahl der ausgeführten Versuche kein einziger miſsglückt ist.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* [1890] 4, 461.

[2] BECKMANN benutzt ein aus der Bisulfitverbindung bereitetes, sorgfältig fraktioniertes, sehr kostspieliges Präparat.

[3] BILTZ, „Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" (1898) S. 132 giebt als Siedekonstante für Aceton 17.1 an. Bei Benutzung dieser Zahl werden die Abweichungen schon sehr gering.

Berlin, im März 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1898.

Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze.

Von

S. M. Jörgensen.

Im Verlauf der vielen Jahre, in denen ich mit den Kobaltammoniaksalzen arbeitete, habe ich selbstverständlich verschiedene Erfahrungen über die bequemsten und ergiebigsten Darstellungsweisen gesammelt, welche ich jetzt veröffentlichen will, um anderen Zeit und Mühe zu ersparen. Die von mir früher in dieser Beziehung veröffentlichten Angaben, welche sich auch ferner bewährt haben, finden sich zudem sehr zerstreut in vielen Jahrgängen des „Journ. f. prakt. Chem." und der „Z. anorg. Chem.", nicht selten aufserdem gelegentlich erwähnt in Arbeiten, wo man sie nicht leicht suchen wird, oder wo der Titel der Abhandlung sie wenigstens nicht vermuten läfst. Ich halte es daher jetzt für zweckmäfsig, meine Darstellungsweisen der besonderen Reihen systematisch zu ordnen, und wo nicht neue oder verbesserte angegeben werden, die älteren doch zu citieren und die von mir zum Identifizieren der Salze vorzugsweise angewendeten Reaktionen beizufügen. Hier und da wird das Folgende auch Nachträgliches und Berichtigendes enthalten.

Hexamminkobaltsalze.
(Luteokobaltsalze.)

Chlorid. Als Ausgangspunkt für diese Salzreihe benutzte ich früher das Nitrat, dargestellt durch Oxydieren einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung mit Jod.[1] Weil man aber dabei nur etwa die Hälfte des Kobalts als Hexamminnitrat, die andere Hälfte als Nitratopentamminnitrat erhält, und weil Chloropentamminkobaltchlorid jetzt fast ganz rein und billig im Handel vorkommt, ziehe ich jetzt dieses Salz als Ausgangsmaterial vor, indem ich zur Umwandlung desselben in Hexamminchlorid hauptsächlich das Verfahren von Mills[2] anwende, nämlich Erhitzen des Chloropentamminchlorids mit Ammoniakflüssigkeit in einer verschlossenen Sodawasserflasche. Ich habe hierzu mit sehr gutem Erfolg Sodawasserflaschen mit Patentverschlufs von Fr. Siemens in Dresden angewendet Sie vertragen

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 229. [2] *Phil. Mag.* [4] **35**, 245.

sehr gut Erhitzen mit 20%iger Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade.[1] Herr Kand. DORPH BROAGER hat eine ganze Reihe Versuche nach diesem Verfahren ausgeführt. Zu jedem Versuche wurden 10 g Chloropentamminchlorid und 100 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit angewandt. Die Flasche war ganz in Leinwand gehüllt und wurde in dem kalten Wasserbade in einen grofsen Zinkcylinder von einem Bunsen'schen Element gestellt. Es zeigte sich äufserst zweckmäfsig, die Flasche ab und zu, z. B. jede Stunde, kräftig zu schütteln, was bequem mittels einer langen Tiegelzange geschieht, um das sich auf dem Boden festsetzende Salz in der Flüssigkeit zu verteilen. Aber auch so konnten aus dem Reaktionsprodukt nach 10stündigem Erhitzen noch 2 g Chloropentamminchlorid wiedergewonnen werden. Dagegen erwies sich ein Zusatz von Salmiak in hohem Grade der Umbildung förderlich. Eine zu grofse Salmiakmenge mufs jedoch vermieden werden. Bei 20 g Salmiak wurden nach 5stündigem Erhitzen 7.8, nach 10stündigem 5.6 Chloropentamminchlorid wiedergewonnen; bei 50 g Salmiak war nach 10stündigem Erhitzen überhaupt kein Hexamminsalz gebildet. Dagegen wird bei Anwendung von 8 g Salmiak, 5stündigem Erhitzen und 5maligem Schütteln fast alles Chloropentamminsalz in Hexamminsalz verwandelt, und man gewinnt aus 10 g angewandtem Pentamminsalz wenigstens 10 g reines Luteochlorid.

Wenn Wasserbad und Flasche völlig erkaltet sind, wird der Krystallkuchen mittels eines reinen Eisendrahts losgemacht. Auch die Wände der Flasche sind übrigens mit Krystallen von Hexamminchlorid besetzt. Man giefst Krystalle und Flüssigkeit aus, läfst absitzen, was sehr schnell geschieht, und schüttelt die Flasche wiederholt mit der Flüssigkeit. Die noch bleibenden Krystalle löst man in ein wenig Wasser. Man hat jetzt einen Niederschlag von Hexamminchlorid mit wenig unangegriffenem Chloropentamminchlorid und eine obenstehende Lösung von Hexamminchlorid, Salmiak und wenig basischem Aquopentamminchlorid. Das Ganze wird in Zug gestellt, bis nach 24 Stunden aller Ammoniakgeruch verschwunden ist, dann verdünnt man mit Wasser auf 300—400 ccm, versetzt mit 50 ccm konz. Salzsäure und erhitzt eine Stunde im Wasserbade, wobei sich vorhandenes Aquopentamminchlorid vollständig in Chloropentamminchlorid verwandelt. Jetzt wird $^1/_2$ Vol. konz. Salzsäure zugefügt, und nach Abkühlen unter dem Wasserhahn wird

[1] Auch eine gewöhnliche, mit Kautschukstopfen verschlossene und solid überbundene Sodawasserflasche läfst sich sehr gut verwenden.

die nur schwach gelbliche Flüssigkeit vom Niederschlag filtriert, und der letztere ein paarmal mit 20%iger Salzsäure gewaschen, um möglicherweise abgeschiedenen Salmiak zu lösen. Dann behandelt man das Hexamminchlorid auf dem Filtrum mit kaltem Wasser, bis die Waschflüssigkeit nur schwach aber rein gelb durchläuft. So bleibt alles Chloropentamminchlorid, sowohl das ursprünglich nicht angegriffene, wie das aus dem Aquapentamminchlorid gebildete, ungelöst zurück. Das Filtrat wird erwärmt und in Anteilen mit $^1/_2$ Vol. konz. Salzsäure unter Umschwenken versetzt, um nicht all zu kleine Krystalle zu erhalten, welche schwieriger zu waschen sind; das Ganze wird abgekühlt, der Niederschlag vor der Saugpumpe mit Weingeist bis zum vollständig neutralen Filtrat gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei der grofsen Schwierigkeit, welche WERNER und MYLIUS[1] gefunden haben, Hexamminchlorid von kleinen Mengen Aquopentamminchlorid zu trennen, bemerke ich, dafs obiges Präparat jedenfalls nur schwache Spuren von Aquopentamminchlorid enthalten kann. Denn die Lösung von 1 g desselben in 3%iger Ammoniakflüssigkeit, mit Ammoniumoxalat gefällt (welches sehr bald das Hexamminsalz als Oxalat abscheidet) und filtriert, zeigt nur einen schwachen Stich ins Gelbliche (von schwachen Spuren gelösten Hexamminoxalats herrührend), aber gar keinen ins Rote (vergl. unten S. 460). Wird aber 1 g des Hexamminchlorids mit 0.003 g Roseosulfat versetzt und auf dieselbe Weise behandelt, zeigt das Filtrat einen unverkennbaren Stich ins Rot.

Als Reagentien auf Luteokobaltsalze im allgemeinen gebrauche ich besonders verdünnte Salpetersäure, Natriumpyrophosphat, Natriumquecksilberchlorid und ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoffplatinchlorid.

Siehe hierüber näheres *Journ. pr. Chem.* [2] **35**, 417—420. Über besondere Reagentien auf das Chlorid ebendaselbst S. 422.

Nitrat wird jetzt am leichtesten erhalten beim Fällen der Chloridlösung mit verdünnter Salpetersäure. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure salzsäurefrei, dann mit Weingeist von 90% säurefrei gewaschen,[2] am besten unter Saugen. 1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 60 Teilen Wasser.

Reaktionen s. *Journ. pr. Chem.* [2] **35**, 417 ff.

Sulfat. Das normale Salz wurde von GIBBS und GENTH aus dem Chlorid mit Silbersulfat, von mir durch Zusammenreiben des

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **16**, 263. [2] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] **44**, 64.

Chlorids mit frisch dargestelltem Silberoxyd, Neutralisieren des chlor- und silberfreien Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Folgendes Verfahren liefert es mit leichter Mühe ohne Anwendung von Silbersalzen: Man löst 5 g Chlorid in 50 ccm heifsem Wasser und vermischt mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (21 $^0/_0$ H_2SO_4). Die 60° heifse Flüssigkeit versetzt man mit 25 ccm Weingeist von 95 $^0/_0$, erwärmt einige Minuten im Wasserbade, bis alles gelöst, und stellt zur Krystallisation hin. Das nach 24 Stunden fast vollständig ausgeschiedene Salz wird unter Saugen mit Weingeist von 95 $^0/_0$ gewaschen, bis das Filtrat neutral, was sehr schnell erreicht wird. Aber das Salz reagiert nach Auflösen in Wasser sauer und enthält Chlor in nicht geringer Menge. Lufttrocken wog es 6.4 g. Es wurde in 50 ccm Wasser + 50 ccm verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad gelöst und die heifse Lösung mit 15—20 ccm Weingeist in Anteilen versetzt. Beim Abkühlen wie oben krystallisiert ein saures Sulfat in reichlicher Menge in schönen blanken Prismen (s. u.). Mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wog es 5.95 g. Löst man dasselbe in heifsem Wasser und fällt man die Lösung mit Weingeist, so erhält man das normale Sulfat, mit Weingeist säurefrei zu waschen, an der Luft zu trocknen und aus heifsem Wasser zu krystallisieren. So werden 4.9 g reines, schön krystallisiertes, normales Sulfat erhalten. 1 Teil löst sich bei 17.4° in 70.9, bei 20° in 62.0 Teilen Wasser.

Über besondere Reaktionen des Sulfats s. *Journ. pr. Chem.* [2] 35, 434.

Saures Sulfat, $Co(NH_3)_6 \begin{matrix} .SO_4 \\ .SO_4H \end{matrix}$. Ein solches hatten Gibbs und Genth[1] darzustellen versucht, aber ohne Erfolg. Das wie oben erhaltene verliert nur Spuren bei 100° (das normale verliert so 10 $^0/_0$).

0.4180 g (bei 100° getr.) ergaben beim schwachen Glühen 0.1825 g $CoSO_4$
0.4781 g (desgl., 2. Darst.) ergaben 0.2083 g $CoSO_4$.
0.5323 g (desgl.) lieferten, in heifsem Wasser gelöst, mit Baryumchlorid und ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure 0.5688 g $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
$CoSO_4$	155	43.78	43.66	43.57
SO_3	160	45.20	—	45.18

[1] „Researches of the ammonia-cobalt bases" (Washington 1856), S. 10. (Smithson. Contrib.).

Sulfat-Persulfat, $(Co,6NH_3)_2 \begin{matrix}\cdot (SO_4)_2 \\ \cdot S_2O_8\end{matrix}$. — Vor einigen Jahren teilte mir Professor O. T. CHRISTENSEN mündlich mit, dafs eine ammoniakalische Kobaltsulfatlösung mit Ammoniumpersulfat sogleich Luteosulfat bildete, dafs er aber die Beobachtung nicht weiter verfolgen wollte. Die Sache schien mir doch einer genaueren Untersuchung wert. Es war damals befremdend, dafs Luteokobaltsalze sich so leicht in der Kälte bilden sollten, und ich war geneigt, hier eher die Bildung des so lange vergeblich gesuchten gelben Roseosulfats zu vermuten. Es zeigte sich jedoch, dafs das gebildete gelbe Salz ein Luteosalz und zwar das Sulfatpersulfat war.

Löst man 10 g krystallisiertes Kobaltsulfat in 50 ccm warmem Wasser, versetzt die klare Lösung mit 10 g Handels-Ammoniumpersulfat und 50 ccm 20 $^0/_0$igem Ammoniak in einer Flasche, die durch das Gemenge fast vollständig gefüllt wird, verschliefst die Flasche mit einem Stopfen, dessen gebogenes Rohr unter Wasser mündet, und stellt sie in kaltes Wasser, so findet man nach 24 Stunden einen reichlichen gelben Niederschlag von Tafeln. Die tiefrote Flüssigkeit wird abfiltriert und die Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat gar nicht mehr eine rote, sondern eine schwachgelbe Nuance zeigt. Mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet wiegt das gelbe Salz 5.5—5.6 g, ist jedoch noch nicht ganz rein. Es ist in Wasser weit schwieriger löslich als Luteosulfat. 1 Teil löst sich in 641 Teilen Wasser von 18.8°, in 632 Teilen von 20°. Selbst in kochendem Wasser ist es nicht leicht löslich. 1 g mufs mit mehr als 100 ccm Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, bevor es sich löst. Beim Erkalten des siedenden Filtrats scheiden sich 0.7 g reines Salz in rhombischen, häufig fast regulär sechseckigen Tafeln ab. Dieses verliert nichts bei 24stündigem Verweilen bei 100°, während Luteosulfat schon in einer Stunde bei 100° 10 $^0/_0$ verliert, aber beim schwachen Glühen liefert es sehr annähernd dieselbe Menge $CoSO_4$ wie lufttrockenes Luteosulfat, nämlich 43.92 $^0/_0$ (Rechn. für $[Co(NH_3)_6]_2.3SO_4.5H_2O$ $=44.29$). Die wässerige Lösung, die nach Obigem sehr verdünnt ist, liefert die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen mit $Na_4P_2O_7$, H_2PtCl_6 + verdünnter Schwefelsäure, $HAuBr_4$ u. a. Beim Anrühren mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Salz in bezw. Luteosulfat oder Chlorid verwandelt, welche alle Luteosalzreaktionen zeigen.

Andererseits schien es mir wenig wahrscheinlich, dafs hier

ein Persulfat vorliegen sollte, denn dafs ein solches stundenweise mit schwefelsaurem Wasser gekocht werden könnte ohne Zersetzung, wie es hier der Fall war in einem Versuch, wo 10 g rohes Salz umkrystallisiert wurden, schien doch wenig glaublich. So verhält sich jedoch die Sache. Das erwartete gelbe Roseosulfat ist Luteosulfat-Persulfat von obiger Zusammensetzung und giebt erst beim Kochen mit Salzsäure Chlor.

0.3447 g (bei 100° getr.) hinterliefsen beim Glühen 0.1514 g $CoSO_4$.

0.3485 g (desgl.) ergaben 74 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 752 mm und 19°.

0.4226 g (desgl) gaben nach Eindampfen zur Trockne mit Salzsäure, Auflösen der Rückstände in Wasser, Kochen mit Natron u. s. w. 0.5625 g $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	16.75	16.71
12N	168	24.01	23 80
$4SO_4$	384	54.39	54.74

Das Salz ist somit genau wie das saure Sulfat zusammengesetzt, nur dafs es 1 Atom Wasserstoff weniger enthält.

Aquopentamminkobaltsalze.
(Roseokobaltsalze.)

Oxalat, $(Co,5NH_3,OH_2)_2.(C_2O_4)_3,4H_2O$. Man erhitzt 10 g feingepulvertes Chloropentamminchlorid mit 75 ccm Wasser und 50 ccm 10°/₀iger Ammoniakflüssigkeit in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyer-Kolben unter sehr fleifsigem Umschwenken oben auf (nicht in) einem Wasserbad, bis sich alles eben zur tiefroten Lösung von basischem Aquopentamminchlorid aufgelöst hat, filtriert von einer Spur von schwarzem Kobaltoxyd und neutralisiert das abgekühlte Filtrat so genau wie möglich mit Oxalsäure (die Flüssigkeit soll eher ganz schwach sauer als ammoniakalisch sein), wobei sich hochrotes, krystallinisches Roseooxalat reichlich ausscheidet, und beendigt, wenn nötig, die Fällung durch Zusatz von Ammoniumoxalatlösung. Nach einigem Stehen wird die schwach gefärbte Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe gewaschen, bis die Waschflüssigkeit, nach reichlichem Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Dann verdrängt man das Wasser durch Weingeist von 95 °/₀ Gehalt und trocknet an der Luft. Ausbeute 11.8—12.4 g.

Da dieses Salz bequem als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Aquopentamminsalze verwendet wird, ist es von Wichtigkeit, dafs es, wie S. P. L. Sörensen gefunden hat, von 1—2 °/₀ Luteo-

kobaltoxalat, welches es nach obiger Darstellung nicht selten enthält, sehr leicht befreit werden kann. Zu dem Zwecke löst man 20 g desselben in der Kälte in 150 ccm 2 %iger Ammoniakflüssigkeit, wobei alles Luteooxalat zurückbleibt, wäscht das letztere mit ein wenig (20—30 ccm) des Lösungsmittels und neutralisiert das tief rote Filtrat oder übersättigt es ganz schwach mit Oxalsäurelösung, worauf das Aquopentamminoxalat sich fast ganz vollständig, aber jetzt frei von Luteosalz, wieder abscheidet und zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Aus 20 g rohem Salz werden reichlich 19 g reines erhalten.

Chlorid. In ganz reinem Zustande wird es am besten aus dem gereinigten Oxalat (s. o.) erhalten. 10 g des letzteren werden mit 30 ccm Wasser befeuchtet. Auf Zusatz von 50 ccm normaler Salzsäure löst sich nun alles leicht zur klaren Flüssigkeit, die unter Abkühlen mit Eis mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt wird, worauf sich fast alles Kobalt als Aquopentamminchlorid abscheidet; es ist vor der Saugpumpe mit halbkonz. Salzsäure oxalsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Ausbeute 7.6—7.8 g, d. h. 95—96 % des theoretischen.

Als Reagentien auf Aquopentamminkobaltsalze im allgemeinen gebrauche ich besonders Natriumpyrophosphat (in neutraler Lösung), Wasserstoffplatinchlorid + verdünnte Schwefelsäure, Ferricyankalium (in schwach salzsaurer Lösung).

Siehe näheres *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 253; **20**, 121[1] und 122; auch **23**, 233 f. Über besondere Reaktionen des Chlorids ebendaselbst **31**, 55.

Nitrat. Wird aus dem gereinigten Oxalat ganz wie das Chlorid dargestellt (10 g Oxalat, 30 ccm Wasser, 50 ccm normale Salpetersäure, 100 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gew.). Das Salz wird vor der Saugpumpe mit verdünnter (33 %iger) Salpetersäure oxalsäurefrei, mit Weingeist von höchstens 90 %[2] säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute sehr annähernd die berechnete. 1 Teil löst sich bei 15° in etwa 10 Teilen Wasser.

Reaktionen s. *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 233 f.

Sulfat. In meiner Abhandlung über Roseokobaltsalze[3] habe ich die verschiedenen vorliegenden Angaben über Aquopentamminkobaltsulfat erwähnt und eine Darstellungsweise des reinen, schwer-

---

[1] Wo $(10NH_3.Co_2.2OH_2)^{(SO_4)_2}_{PtCl_6}$ statt $(10NH_3.CO_2)^{SO_4}_{PtCl_6}$ zu lesen ist.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **44**, 63.

[3] Ebendaselbst [2] **31**, 72.

löslichen Salzes, welches mit dem von FREMY und von GIBBS und GENTH beschriebenen identisch ist, angegeben. Ich ging hier von Chloropentamminchlorid aus, welches mit Silberkarbonat in Aquopentamminkarbonat umwandelt wurde, das dann mit Schwefelsäure neutralisiert wurde. Bequemer ist es jedoch, Silbersalze zu vermeiden. Zu dem Zweck kann man 10 g Chloropentamminchlorid auf dem Wasserbade mit 150 ccm Wasser und 15 ccm verdünntem (10 $^0/_0$igen) Ammoniak in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschwenken erwärmen und das tiefrote Filtrat, welches das Kobalt als basisches Roseochlorid enthält, in Zug stellen, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann werden 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (21 $^0/_0$ H_2SO_4) und ein paar Krystallfragmente von krystallisiertem Aquopentamminkobaltsulfat zugegeben und jetzt 100 ccm Weingeist von 95 $^0/_0$ Gehalt in Anteilen unter Umrühren zugefügt, worauf sich fast alles Roseosulfat in kleinen, hochroten Krystallen abscheidet. Nach längerem Stehen an einer kühlen Stelle wird der Niederschlag zuerst vor der Saugpumpe mit einem Gemenge von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist chlorfrei, dann mit einem Gemenge von gleichen Vol. Wasser und Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 11.4—11.6 g oder 86—87 $^0/_0$ des berechneten. Die Mutterlauge ist ziemlich stark rot, liefert aber auch auf Zusatz von 100 ccm Weingeist nur ganz wenig Krystalle.

Das so dargestellte Salz enthält jedoch gewöhnlich noch eine geringe Spur von Hexamminsulfat, daher es aus heifsem schwefelsaurem Wasser umkrystallisiert wird. Von Anfang an in ganz reinem Zustande wird es aus dem reinen Oxalat erhalten. Man feuchtet 10 g reines Aquopentaminoxalat mit 30 ccm Wasser an und versetzt mit 70 ccm verdünnter Schwefelsäure, welche sehr leicht löst. Die klare Lösung wird mit 100 ccm Weingeist von 95 $^0/_0$ Gehalt in Anteilen versetzt, worauf das Sulfat sich fast vollständig als Krystallpulver abscheidet. Mit gleichen Vol. Wasser und Weingeist von 95 $^0/_0$ Gehalt säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Ausbeute 9.75 g (Rechn. 10.10).

1 Teil Sulfat löst sich in 94.6 Teilen Wasser von 17.2°.

Über besondere Reaktionen des Sulfats s. *Journ. pr. Chem.* [2] **31**, 74 f.

Chloropentamminkobaltsalze.

Chlorid. Findet sich als Purpureokobaltchlorid sehr rein im Handel.

1 Teil Salz löst sich bei 11—12° in 250 Teilen Wasser.

Über die Darstellung s. S. P. L. Sörensen in der *Z. anorg. Chem.* **5**, 369.

Als Reagentien auf Chloropentamminkobaltsalze im allgemeinen gebrauche ich besonders: verdünnte Salzsäure, Wasserstoffplatinchlorid, Wasserstoffsiliciumfluorid.

S. näheres *Journ. pr. Chem.* [2] **18**, 212 und 230.

Bromopentamminkobaltsalze.

Bromid. Wird am leichtesten aus dem reinen Aquopentamminoxalat (s. o. S. 460) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure erhalten. 5 g des Oxalats werden mit 15 ccm Wasser und 25 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure etwa eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Bromobromid scheidet sich vollständig ab. Die obenstehende Flüssigkeit ist farblos. Nach Dekantation der noch lauwarmen Flüssigkeit wird der Niederschlag auf einem gehärteten Filtrum vor der Saugpumpe mit einem Gemenge von 1 Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure und 4 Vol. Wasser, worin das Salz ganz unlöslich ist, oxalsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. 1 Teil Salz löst sich bei 16° in 530 Teilen Wasser.

Als Reagentien auf Bromopentamminkobaltsalze im allgemeinen gebrauche ich besonders verdünnte Salpetersäure und Wasserstoffplatinchlorid.

S. näheres *Journ. pr. Chem.* [2] **19**, 53 ff.

Nitratopentamminkobaltsalze.

Nitrat. Wird am leichtesten und in der berechneten Menge beim Erhitzen von Aquopentamminnitrat (s. o. S. 461) einige Stunden lang auf 100° erhalten. 1 Teil Salz löst sich bei 16° in 273 Teilen Wasser. Als Reagentien auf Nitratopentamminsalze im allgemeinen gebrauche ich besonders verdünnte Salzsäure und (in neutraler Lösung) Natriumdithionat.

S. näheres *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 233 ff. und 243.

Nitropentamminkobaltsalze.
(Xanthokobaltsalze.)

Chlorid. Bequem und ergiebig ist die Darstellungsweise aus Isoxanthochlorid.[1] Aber auch direkt aus Chloropentamminchlorid läſst das Salz sich leicht rein erhalten. Zu diesem Zweck löst man

[1] *Z. anorg. Chem.* **5**, 169.

20 g Chloropentamminchlorid unter Erwärmen auf (nicht in) dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyer-Kolben in 200 ccm Wasser + 50 ccm 10 °/₀iger Ammoniakflüssigkeit, filtriert von einer Spur von schwarzen Kobaltoxyden, kühlt ab und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Dann versetzt man mit 25 g krystallisiertem Natriumnitrit und erhitzt im Wasserbade, bis der sich anfangs bildende rote Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Nach Erkaltenlassen der tief braungelben Flüssigkeit, bis sich reichlich Krystalle abscheiden, versetzt man anfangs vorsichtig mit 250 ccm konz. Salzsäure, läfst vollständig erkalten, wäscht auf einem gehärteten Filtrum vor der Saugpumpe mit halbkonz. Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist und trocknet an der Luft. Ausbeute 19 g oder 91—92 °/₀ der theoretischen.

1 Teil Salz löst sich bei 14.0° in 40.2, bei 21.1° in 39.2 Teilen Wasser.

Als Reagentien gebrauche ich besonders Ammoniumoxalat, verdünnte Salpetersäure, Kaliumplatochlorid, Ferrocyankalium (letzteres in äufserst schwach ammoniakalischer Lösung).

S. näheres *Z. anorg. Chem.* **5**, 170 f. Auch *Journ. pr. Chem.* **34**, 413 (Note), 416 f. und 421.

Nitrat. Wird am bequemsten durch Fällen einer Lösung des Chlorids mit verdünnter Salpetersäure dargestellt.

Sulfat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* **5**, 172.

Nitritopentamminkobaltsalze.
(Isoxanthokobaltsalze.)

Chlorid.

Über die Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* **5**, 169; über die Eigenschaften und Reaktionen ebendaselbst S. 172 f.

Sulfatopentamminkobaltsalze.

Saures Sulfat. Die wichtigsten Reagentien sind Wasserstoffplatinchlorid und Natriumdithionat.

Über die Darstellung s. *Journ. pr. Chem.* [2] **31**, 264; über die Reaktionen ebendaselbst S. 267 f.

Oxalatopentamminkobaltsalz.

Saures Sulfat. Das am meisten charakteristische Reagens ist Wasserstoffplatinchlorid.

Über die Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* **11**, 420; über die Reaktionen ebendaselbst S. 421.

Chloroaquotetramminkobaltsalze.

Chlorid.

Über die Darstellung s. *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 211 f.; über die Eigenschaften ebendaselbst S. 217 f.

Reaktionen der kalt gesättigten, frisch dargesellten Lösung:

1 Vol. konz. Salzsäure scheidet beim Stehen das Salz fast vollständig ab.

1 Vol. verdünnte Salpetersäure scheidet bei starkem Reiben mit dem Glasstabe bald violetten, krystallinischen Niederschlag des Chloronitrats ab (s. u.).

Ammoniumsulfat (1 : 5) liefert beim Schütteln sehr bald reichlichen, violetten, krystallinischen Niederschlag von gewöhnlich rhomboiden Tafeln des Chlorosulfats.

Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 214.

Kaliumchromat fällt graubraun, pulverig.

Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 216.

Wasserstoffplatinchlorid (1 : 10) giebt anfangs keinen Niederschlag, bei kürzerem Stehen scheiden sich lange, sehr dünne, seidenglänzende, braune Nadeln so reichlich ab, dafs das Ganze fast erstarrt.

Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 215.

Wasserstoffsiliciumfluorid im Ueberschufs liefert beim Schütteln bald einen rotvioletten Niederschlag von unter dem Mikroskop rhomboidalen Tafeln. Beim Stehen ist die Fällung annähernd vollständig.

Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 219.

Quecksilberchlorid im Überschufs giebt beim Reiben bald reichlichen, lilafarbenen, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop Nadeln und Rosetten solcher.

Gewöhnliches Natriumphosphat erzeugt sogleich rotviolette Trübung, die sich beim Stehen in einen hochroten, krystallinischen Niederschlag verwandelt. Derselbe zeigt unter dem Mikroskop vier-, bisweilen auch sechsstrahlige Sterne.

Ammoniumoxalat liefert beim Reiben mit dem Glasstabe sogleich eine blauviolette Fällung von unter dem Mikroskop kleinen, dicken, sechsseitigen Tafeln oder sehr kurzen, sechsseitigen Prismen. Beim Stehen wird die Fällung fast vollständig.

Natriumdithionat und Kaliumplatochlorid (1:10) sind ohne fällende Wirkung.

Chloronitrat, $Cl.Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_3)_2$. Man löst 10 g des feingepulverten Chlorids in einem Gemenge von 350 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salpetersäure, indem man das Pulver mit Anteilen der Flüssigkeit zusammenreibt und jedesmal durch ein Filtrum scharf dekantiert. Hierbei löst sich alles aufser einer Spur von Praseosalz. Das Filtrat wird mit 75 ccm Salpetersäure von 1.4 spez. Gew. versetzt, das Gefäfs in kaltes Wasser gestellt und die Gewände mit dem Glasstab stark gerieben. Dadurch scheidet sich das Salz als violetter, krystallinischer Niederschlag ab, sogleich abzufiltrieren und zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Unter dem Mikroskop zeigt es vielerlei rhombische Formen. Ausbeute 7.8 g.

0.4270 g (neben Vitriolöl, wo das lufttrockene Salz übrigens nur Spuren verliert) ergaben 0.1991 g AgCl und 0.2205 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	19.38	19.66
Cl	35.5	11.65	11.54

Bei 100° erleidet das Salz in 24—48 Stunden eine recht merkwürdige Veränderung.[1] Unter Verlust von 5—6% wird es schwarz. Zieht man jetzt den Rückstand mit kaltem Wasser aus, so geht zuerst etwas unreines Chloroaquotetramminsalz in Lösung, dann wird der Auszug hell und schön rot mit einer violetten Nuance, und bei wiederholtem, fraktioniertem Ausziehen erhält diese Farbe sich sehr lange. Alle so gefärbten Auszüge werden durch das gleiche Vol. konz. Salzsäure und Abkühlen fast absolut vollständig gefällt. Die Niederschläge sind sämtlich identisch, sie sind rot mit einem Stich ins Violette, zeigen unter dem Mikroskop ausschliefslich sehr kleine Oktaëder und bestehen, wie alle Reaktionen und eine ausgeführte Ammoniakbestimmung zeigten, aus reinem Nitratopentamminchlorid. Aus 4.5 g Chloroaquotetramminnitrat wurden reichlich 2 g Nitratopentamminchlorid erhalten. Wenn das Waschwasser farblos wird, besteht der Rückstand auf dem Filtrum aus schwarzem Kobaltoxyd, etwa $^1/_8$ des Kobalts des ursprünglichen Salzes enthaltend.

---

[1] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 210 über das entsprechende Chromsalz.

Chlorosulfat.[1] Man löst genau wie bei dem Chloronitrat (s. o.) 10 g des Chlorochlorids in 350 ccm Wasser + 5 ccm verdünnter Salpetersäure, versetzt das Filtrat mit 80 ccm Ammoniumsulfatlösung (1:5), worauf das Chlorosulfat sich sogleich als prächtig glänzende, violette, rhombische Tafeln abscheidet, läfst es 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, wäscht vor der Saugpumpe das Salz mit eiskaltem Wasser, das fast gar nicht löst, schliefslich mit Weingeist und trocknet an der Luft. Ausbeute 9.2 g reines Salz.

Nitroaquotetramminkobaltsalze.
(Aquoxanthokobaltsalze.)

Chlorid. Als Reagentien verwende ich hauptsächlich konz. Salzsäure, verdünnte Salpetersäure und Ammoniumoxalat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 7, 292; Reaktionen ebendaselbst S. 293f.[2]

Nitrat. Kann aus dem Chlorid durch verdünnte Salpetersäure dargestellt werden (s. a. a. O. S. 297), wird jedoch bequemer direkt aus Croceosulfat erhalten. Zu diesem Zweck erhitzt man 10 g Croceosulfat mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure (etwa 33 $^0/_0$iger) im Wasserbad bis zum reichlichen Entwickeln von salpetriger Säure, verschliefst dann den Gashahn und läfst das Ganze unter zeitweiligem Umrühren stehen. Das Sulfat wandelt sich dabei in einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag um, unter dem Mikroskop ausschliefslich kleine, anscheinend reguläre Oktaeder zeigend, welche nach 24 Stunden mit gleichen Vol. verdünnter Salpetersäure und Wasser schwefelsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute 10 g.

Dieselbe Abänderung des Ausgangsmaterials wie bei Chloronitrotetramminchlorid (s. u.) wird sich sicherlich auch hier anwenden lassen.

Diaquotetramminkobaltsalze.
(Tetramminroseokobaltsalze.)

Sulfat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 2, 296; Reaktionen ebendaselbst.

Basisches Sulfat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 16, 184.

---

[1] Die im *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 212 angegebene Darstellungsweise ist oben zweckmäfsig ein wenig abgeändert worden.

[2] Wo Zeile 8 von unten: weit kleiner, statt: mit kleinen zu lesen ist.

Chlorid.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 2, 294.

Dichlorotetramminkobaltsalze.
(Praseokobaltsalze.)

Saures Sulfat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 14, 415 und 416.

Chlorid.

Darstellung aus dem saurem Sulfat s. *Z. anorg. Chem.* 14, 417.

Chloronitrotetramminkobaltchlorid.

Darstellung aus Croceosulfat s. *Z. anorg. Chem.* 7, 290.

Noch bequemer geht man statt von Croceosulfat von dem durch Waschen mit kaltem Wasser von Xanthosalz befreitem Gemenge von Croceochlorid und Croceonitrat aus, welches nach Seite 469 erhalten wird. Man verfährt genau wie bei Anwendung von Croceosulfat, und die Ausbeute ist reichlich dieselbe.

Chloronitrotetramminkobalt - Dinitrodiamminkokaltchlorid.

Darstellung und Eigenschaften s. *Z. anorg. Chem.* 13, 183.

Dinitrotetramminkobaltsalze.

I. Croceokobaltsalze.

Chlorid. Ich habe gezeigt,[1] dafs Xanthokobaltchlorid bei längerem Einwirken von salpetriger Säure in der Wärme leicht in Croceosalz übergeht, und dafs man dann aus der Lösung mit Ammoniumsulfat Croceosulfat abscheiden kann. Aus dem letzteren läfst sich beim Behandeln mit Baryumnitrat Croceonitrat erhalten. Bei der grofsen Schwerlöslichkeit des Croceosulfats eignet sich diese Darstellungsweise von Croceonitrat doch nur für kleine Mengen. Croceochlorid habe ich auf diese Weise (Kochen des Sulfats mit der berechneten Menge Baryumchlorid, viel Wasser und ein wenig Essigsäure) nicht ganz nitratfrei erhalten können,[2] weil die Croceosalze in der Hitze selbst mit ganz schwach essigsaurem Wasser in geringem Grade zersetzt werden und die freigemachte salpetrige

[1] *Z. anorg. Chem.* 5, 160.
[2] Die Krystalle hielten nur 11.16 statt 13.95 % Chlor.

Säure Bildung des weit schwieriger als das Chlorid löslichen Nitrats veranlafst. Aber die angegebene Methode ist zur Darstellung von Croceosalzen in gröfseren Mengen überhaupt nicht bequem.

Weit besser verfährt man nach der Methode, welche ich später angegeben habe.[1] Ich habe dieses Verfahren in etwas gröfserem Mafsstabe durchgearbeitet und danach mehrere Hundert Gramm Croceosalze dargestellt.

Man löst 50 g Kobaltkarbonat in der eben nötigen Menge Salzsäure in der Wärme, filtriert von einem absichtlich zugesetzten kleinen Überschufs von Karbonat und füllt das Filtrat auf 250 ccm auf. Oder einfacher: Man löst 90 g krystallisiertes Kobaltchlorid, welches etwa dieselbe Kobaltmenge enthält, in 250 ccm Wasser auf. Andererseits löst man 100 g Salmiak und 135 g krystallisiertes Natriumnitrit zusammen in 750 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 150 ccm 20%iger Ammoniakflüssigkeit, vermischt gut, giefst die Kobaltlösung ein und leitet während 4—5 Stunden einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Es scheidet sich dabei bald ein reichlicher, orangefarbener, krystallinischer Niederschlag ab. Nach 12 Stunden wird die Mutterlauge auf einer Nutsche vor der Saugpumpe abgetrennt, und der Niederschlag wiederholt mit je 50 ccm Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr durch Ammoniumoxalat gefällt wird, sondern selbst bei mehrstündigem Stehen damit (im Dunkeln) noch ganz klar erscheint. Hierdurch wird alles vorhandene Xanthosalz entfernt. Bisweilen bildet sich übrigens gar nichts davon oder nur Spuren. Aus den, nach Absaugen der Mutterlauge, vereinigten Waschwässern können einige Gramm Croceosulfat mit Ammoniumsulfat gewonnen werden, es lohnt sich aber kaum. Das xanthosalzfreie Croceosalz wird schliefslich mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute an lufttrockenem Salz 55—65 g, die erste bei reichlicher Bildung von Xanthosalz, die letzte, wenn solches nur spurenweise vorhanden war. Das gewonnene Rohcroceosalz ist ein Gemenge von etwa gleichen Mengen Chlorid und Nitrat (gef. 7.90 und 8.00% Chlor; Rechn. für Croceochlorid 13.95).[2]

[1] *Z. anorg. Chem.* 6, 306.

[2] Oxydiert man die ursprüngliche gemischte Flüssigkeit bei 12stündigem Stehenlassen derselben im Zug, so erhält man allerdings anscheinend eine bessere Ausbeute, nämlich reichlich 70 g gemischtes Salz. Dasselbe ist aufserdem grofskrystallinisch und weit leichter zu waschen. Es enthält aber etwa 20% des schwerlöslichen Croceo Diamminnitrits, und diese Abänderung ist

Zur Reinigung des rohen Salzes löst man 20 g desselben in 400 ccm heifsem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure, filtriert in ein heifses Glas und versetzt das klare und heifse Filtrat sogleich mit 40 g in Wasser klar löslichem Salmiak,[1] rührt um und kühlt in kaltem Wasser ab. Nach 24 Stunden wird filtriert und das krystallinische, gelbbraune Salz mit Weingeist von 90 % Gehalt vor der Saugpumpe gewaschen, bis das Filtrat durch Silbernitrat nur äufserst schwach getrübt wird. Da Croceochlorid in 90 %igem Weingeist nicht absolut unlöslich ist, hat die Waschflüssigkeit immer einen schwachen Stich ins Gelbe, und man kann daher nicht bis zu völligem Aufhören der Chlorreaktion waschen. Ausbeute an lufttrockenem, reinem Salz 17.4 g. Aus 50 g Handelskobaltkarbonat kann somit annähernd das gleiche Gewicht an reinem Croceochlorid erhalten werden. Das Salz ist absolut frei von Xanthochlorid.[2] Es enthielt in mehreren Darstellungen 13.89, 13.87, 13.98, 14.01 % Chlor (Rechn. 13.95).[3] Das Salz läfst sich aus heifsem, reinem Wasser umkrystallisieren.

Wurden 10 g auf einem Filtrum in 300 ccm Wasser von 90° gelöst, so liefert das Filtrat bei freiwilligem Erkalten im Dunklen reichlich 7 g sehr schön krystallisiertes Salz.

1 Teil löst sich bei 14.9° in 107.1, bei 19.0° in 95.7 Teilen Wasser. Die Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen im Tageslicht, ziemlich schnell im Sonnenschein.

---

daher nicht zu empfehlen. — Oxydiert man beim Durchleiten von Luft wie oben, wendet aber 200 g Salmiak statt 100 g an, so sinkt die Ausbeute an Croceosalz auf etwa 40 g, dasselbe ist aber nitratfrei (gef. 13.92 % Chlor). Aber das sich ausscheidende Salz hält weit mehr Xanthosalz wie gewöhnlich, ist aufserdem pulverig und sehr schwierig zu waschen, so dafs das Ausgewaschene noch immer ein wenig Xanthosalz enthält. Auch diese Abänderung kann ich daher nicht empfehlen.

[1] Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 262.

[2] Selbst wenn das rohe Salz Spuren von Xanthochlorid enthält, bleibt letzteres in der salmiakhaltigen Mutterlauge.

[3] Auch reines Croceonitrat läfst sich auf dieselbe Weise in Chlorid überführen. Nur mufs man 20 g Nitrat in 900—1000 ccm heifsem essigsaurem Wasser lösen und 60 g Salmiak zusetzen. So dargestellt enthielt das Chlorid 14 % Chlor (das mit nur 40 g Salmiak dargestellte nur 10.58 %). Ausbeute 15 g Chlorid.

Das Salz, welches wie oben (S. 469, Note) 20 % Croceo-Diamminnitrit enthielt, lieferte auch beim Ausziehen von 20 g desselben mit 400 ccm essigsaurem Wasser und Versetzen des klaren Auszugs, welcher wegen der Schwerlöslichkeit des Diamminnitrits nur Spuren desselben enthalten kann, mit 40 g Salmiak ein tadelloses Chlorid (gef. 13.87 % Chlor). In der salmiakreichen Mutterlauge bleibt Ammoniumdiamminkobaltnitrit (vergl. *Z. anorg. Chem.* 5, 194).

Gegen Reagentien zeigt die kalt und frisch gesättigte Lösung folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt sogleich das Nitrat als citronengelben Niederschlag von dünnen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop gewöhnlich als parallel verwachsen zeigen. Die Fällung ist sehr annähernd vollständig.

Verdünnte Salzsäure erzeugt sogleich einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag von dem Chlorid, unter dem Mikroskop rhombische Prismen mit verschiedenen Pyramidenflächen. Die Fällung ist ganz unvollständig. Konzentrierte Salzsäure verhält sich ähnlich, es bildet sich aber bald Chloronitrotetramminchlorid.

Wasserstoffsiliciumfluorid giebt beim Reiben fast sogleich gelben Niederschlag, unter dem Mikroskop fast ausschliefslich kleine, regulär achtseitige Tafeln.

Wasserstoffplatinchlorid liefert beim Reiben orangegelben, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskop rhomboidale Tafeln.

Kaliumplatochlorid fällt beim Schütteln chamoisgelben, blättrig krystallinischen Niederschlag.

Vergl. *Z. anorg. Chem.* 5, 164.

Natriumgoldchlorid fällt sogleich und fast vollständig hellgelb, seidenglänzend.

Vergl. *Z. anorg. Chem.* 5, 164.

Quecksilberchlorid giebt beim Schütteln und Stehen eine unvollständige, gelbe, krystallinische Fällung, unter dem Mikroskop kurze und lange rhombische Prismen, flache Nadeln und breite Blätter. Natriumquecksilberchlorid ($^1/_4$ normal) verhält sich ähnlich, doch sind ziemlich grofse Tafeln vorherrschend.

Ammoniumsulfat (1:5) liefert beim Schütteln sehr bald gelben, glänzenden Niederschlag von quadratischen Tafeln.

Natriumdithionat (4:25) fällt beim Schütteln orangegelb, unvollständig. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop hauptsächlich oblonge, unregelmäfsig sechsseitige Tafeln.

Kaliumchromat fällt gelb, krystallinisch. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop quadratische Tafeln oder geradwinklige Kreuze aus rechtwinkligen Tafeln gebaut.

Kaliumdichromat giebt einen goldglänzenden, blättrigen Niederschlag, unter dem Mikroskop sehr dünne, zerrissene Tafeln, doch auch rhombische Prismen, durch ein makrodiagonales Doma beendigt.

Kaliumjodid (1 : 10) giebt beim Reiben eine orangegelbe, un-

vollständige, festes Kaliumjodid eine annähernd vollständige Fällung von sehr kleinen Oktaedern.

Kaliumbijodid fällt zinnoberrot.

Vergl. *Z. anorg. Chem.* 5, 163.

Natriumnitrit fällt beim Stehen, doch unvollständig, orangegelb, glänzend krystallinisch. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop scharf ausgebildete, augitähnliche Formen. Festes Natriumnitrit fällt sogleich hellgelben, voluminösen Niederschlag, unter dem Mikroskop zeigt derselbe Garben von sehr dünnen Nadeln.

Ammoniumoxalat, gewöhnliches Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat fällen nicht.

Nitrat. Wird aus der kalt gesättigten Chloridlösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt, mit einem Gemenge von gleichen Vol. verdünnter Salpetersäure und Wasser chlorfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Noch leichter erhält man das Nitrat aus dem oben gewonnenen Gemenge von Chlorid und Nitrat, indem man genau wie bei Darstellung des Chlorids verfährt und nur Ammoniumnitrat statt Salmiak anwendet. Aus 20 g gemischtem Salz werden sehr annähernd 20 g reines Nitrat erhalten.

1 Teil löst sich bei 14.2° in 339.6, bei 19.1° in 294.6 Teilen Wasser.

Reaktionen s. *Z. anorg. Chem.* 5, 163 ff.

Sulfat. Wird aus der kalt gesättigten Chloridlösung durch Ammoniumsulfat (1:5) abgeschieden. Nach Stehenlassen (24 Stunden im Dunkeln) wird filtriert, mit kaltem Wasser, das schliefslich durch Weingeist verdrängt wird, gewaschen und an der Luft getrocknet.

1 Teil löst sich bei 15.6° in 1194, bei 14° in 1228 Teilen Wasser. Trotz dieser grofsen Schwerlöslichkeit wird die gesättigte Lösung sogleich durch Natriumgoldchlorid, sehr bald durch Kaliumbijodid und nach kurzem Stehen durch verdünnte Salpetersäure gefällt.

II. Flavokobaltsalze.

Nitrat. Ursprünglich[1] stellte ich dieses Salz, welches das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller anderen Flavosalze ist, mittelst des Karbonatotetramminnitrats dar. Da aber die Darstellung des Karbonatotetramminsulfats in reinem Zustande weit leichter und

[1] *Z. anorg. Chem.* 5, 162.

auch ergiebiger ist, habe ich später letzteres Salz angewandt. Das Verfahren ist übrigens dasselbe. 20 g Karbonatosulfat werden mit einem kalten Gemenge von 200 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Salpetersäure von 1.25 spez. Gew. (40 $^0/_0$ HNO_3) übergossen. Wenn alles gelöst ist und die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, werden 40 g krystallisiertes Natriumnitrit unter Umrühren zugegeben. Dann wird 10 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt, sodann sofort abgekühlt und zu der ganz erkalteten, tief braungelben Flüssigkeit 250 ccm verdünnte Salpetersäure gesetzt. Beim Umrühren scheidet sich das saure Flavonitrat als schmutziggelbes Magma von feinen Nadeln ab. Nach einigen Stunden, währenddem das Ganze in kaltem Wasser steht, wird filtriert, der Niederschlag vor der Saugpumpe zuerst mit verdünnter Salpetersäure schwefelsäurefrei, dann mit Weingeist von 90 $^0/_0$ Gehalt bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 18 g. Aus heifsem, schwach essigsaurem Wasser umkrystallisiert, bildet es dicke, gelbbraune Prismen. Kand. L. Jacobsen hat so mehrere hundert Gramm des Nitrats dargestellt.

1 Teil Nitrat löst sich in etwa 33 Teilen kaltem Wasser.

Über Reaktionen s. *Z. anorg. Chem.* 5, 163 f. und unten.

Kalium - Flavokobaltnitrat, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . (NO_3)_2 . K$. Wurde erhalten beim Versuch, Flavokobaltnitrit darzustellen. 2 g Flavonitrat werden unter Umrühren mit 20 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, dann werden 5 g Kaliumnitrit (beste krystallisierte Handelsware, jedoch salpeterhaltig), in 10 ccm kaltem Wasser gelöst, zugesetzt. Die gemischte Lösung läfst sich vollständig abkühlen, ohne Niederschlag zu geben. Fügt man aber in Anteilen 50 ccm Weingeist von 95 $^0/_0$ Gehalt hinzu, so erscheint ein reichlicher, braungelber, glänzender Niederschlag, der zuerst mit einem Gemenge von 3 Vol. Wasser und 5 Vol. Weingeist, schliefslich mit Weingeist gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 1.8 g. Zeigt unter dem Mikroskop kürzere oder längere rektanguläre Tafeln. Enthält reichlich Kalium. Die kalte, wässerige Lösung giebt mit Kaliumbijodid Flavoperjodid.

0.4361 g wurden in offener Platinschale schwach geglüht. Der Auszug lieferte 0.1095 g geschmolzenen Salpeter, der Rückstand 0.1750 g $CoSO_4$.

0.4445 g wurden mit Natron gekocht. Der Niederschlag ergab 0.1836 g $CoSO_4$. Das Filtrat verbrauchte 23.8 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.45741 g NO_2.

0.4400 g (2. Darst.) lieferten auf dieselbe Weise 0.1805 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:		
Co	59	15.23	15.28	15.72	15.61
$2NO_2$	92	24.08	—	24.5	—
K	39.1	10.21	9.90	—	—

Chlorid. Man löst 10 g Nitrat in 300 ccm kaltem Wasser unter ganz schwachem Erwärmen, versetzt die klare Lösung mit 20 g in Wasser klar löslichem Salmiak und dann mit 1 l Weingeist von 95 % Gehalt in Anteilen. Hierdurch scheidet sich das Flavochlorid als schmutziggelber Niederschlag von kleinen, rhombischen und rektangulären Tafeln und Nadeln aus. Nach 24stündigem Stehen wird filtriert und vor der Saugpumpe mit Weingeist von 95 % Gehalt ausgewaschen. Ausbeute an lufttrocknem Salz 7.8 g. Da das Salz nicht früher beschrieben ist, füge ich die Analyse hinzu.

0.4225 g (neben Schwefelsäure getrocknet, wo das lufttrockene nichts verloren hatte) wurden in kaltem Wasser und wenig Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten wurden 0.2374 g AgCl = 13.90 % Cl (Rechn. 13.95).

0.4068 g (desgl.; 2. Darst.) ergaben 0.2298 g AgCl = 13.95 % Cl.

Sehr leicht in Wasser löslich.

Als Reagentien auf Flavosalze wende ich vorzugsweise Kaliumbijodid, Kaliumplatochlorid und Kaliumdichromat an.

Karbonatotetramminkobaltsalze.

Chlorid.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 2, 284.

Sulfat.

Darstellung s. ebendaselbst S. 281.

Nitrat.

Darstellung s. ebendaselbst S. 282.

Als Reagentien ziehe ich Natriumdithionat, Kaliumplatochlorid und Natriumplatinchlorid vor.

Reaktionen ebendaselbst S. 281.

Oxalatotetramminkobaltsalze.

Chlorid. Als Reagentien auf diese Salzreihe im allgemeinen wende ich vorzugsweise verdünnte Salzsäure und Wasserstoffplatinchlorid an.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 11, 429.

Reaktionen ebendaselbst S. 431.

Dinitrotriamminkobaltsalze.

Nitrit (= ERDMANN's und GIBBS' Triamminkobaltnitrit). 1. Wird am leichtesten in ganz reinem Zustande erhalten, wie bereits beschrieben,[1] indem man 50 g Kobaltkarbonat in der eben nötigen Menge Salzsäure löst, filtriert, die Lösung auf 250 ccm auffüllt (oder einfacher, indem man 90 g krystallisiertes Kobaltchlorid in 250 ccm Wasser löst) und die Lösung in die gemischte Lösung von 100 g Salmiak und 135 g Natriumnitrit in 750 ccm Wasser mit 500 ccm 20%iger Ammoniakflüssigkeit eingiefst, durch 4stündigen kräftigen Luftstrom oxydiert und die resultierende dunkelbraune, etwas dickflüssige Lösung in 5 Schalen verteilt. Dieselben werden in den Zug gestellt, bis nach etwa 3mal 24 Stunden der Inhalt bis zur Hälfte verdunstet ist; dann werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nur Spuren von Chlor enthält. Das Salz (etwa 70 g) wird jetzt am besten in Anteilen von etwa 14 g auf dem Filter mit essigsaurem, heifsem Wasser ausgezogen. Aus den klaren Lösungen krystallisieren im ganzen 40—42 g Triamminnitrit aus.

Das Verfahren hat Herr Kand. BILLMANN nach meiner Anweisung durchgearbeitet.

Chlorid.

Darstellung und Eigenschaften s. *Z. anorg. Chem.* 7, 310 f. u. 13, 180 f.

Dichloro-Aquotriamminkobaltsalze.
(Dichrokobaltsalze.)

Chlorid. Zur Darstellung verwendet man das wie oben erhaltene Triamminnitrit, indem man genau nach der bereits beschriebenen Weise verfährt.[2]

Aus 40.75 g Triamminnitrit (1) erhält man so in einer Operation 42.25 g reines Dichrochlorid in feinen, in Masse grünlichgrauen Nadeln. 6.45 g desselben liefsen, in 100 ccm kaltem Wasser gelöst, keinen Rückstand, und die Lösung schied auf Zusatz von 15 ccm halbkonzentrierter Salzsäure nach kurzem Stehen keine Spur Praseochlorid ab. In schönen Krystallen läfst es sich auf folgende Weise erhalten: 10 g der feinen Nadeln werden auf einem Filtrum in 150 ccm, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem, kaltem Wasser gelöst. Zum Filtrat setzt man 50 ccm halbkonzentrierte Salzsäure, und

[1] Ebendaselbst 7, 307.
[2] Ebendaselbst 14, 418.

dann in mehrstündigen Zwischenraumen noch 2mal 50 ccm halbkonzentrierte Salzsäure, dann, ebenfalls mit 3—4stündigem Zwischenraum, 3mal 50 ccm konzentrierte Salzsäure, alles ohne Umrühren oder Schütteln. Nach dem letzten Zusatz läfst man es 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Dann findet sich fast alles Dichrochlorid abgeschieden als schwarze, glänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskop als sechsseitige Prismen mit sechsseitigen Pyramiden, beide etwa im Gleichgewicht ausgebildet, von prachtvollem Dichroismus erscheinen. Man wäscht vor der Saugpumpe zuerst mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und trocknet sogleich neben Vitriolöl. Die Mutterlauge ist in einer Schicht von 2 ccm nur sehr schwach gefärbt. Ausbeute 8.75 g. Aus sämtlichen 32.25 g Dichrochlorid wurden 28.2 g umkrystallisiertes erhalten.

In dieser Gestalt ist es sehr haltbar. Versetzt man dagegen die wässerige Lösung unter Abkühlung mit 2 Vol. konz. Salzsäure, so scheidet das Salz sich zwar grofsenteils ab, aber in grofsen, sehr dünnen hexagonalen Tafeln (der Basis parallel, daher nicht dichroitisch), oftmals auch in an Schneeflocken erinnernden Gestalten. In dieser Form läfst es sich kaum mit absolutem Alkohol waschen, ohne matt zu werden, und zersetzt sich beim Stehen in verschlossenem, trockenem Glase teilweise.

Saures Sulfat. Aus 27 g reinem Dichrochlorid erhält man, bei genauem Einhalten meiner Angabe,[1] 32.2 g reines saures Dichrosulfat in feinen Nadeln, nur arbeitet man bei so grofsen Mengen zweckmäfsig nicht mit Filtern von künstlichem Bimstein, sondern mit Asbestfiltern. Auch diesen Versuch hat Kand. BJILMANN ausgeführt.

Ammonium-Diamminkobaltnitrit.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes dieser Reihe hatte ich vor vielen Jahren[2] das ursprüngliche Verfahren von ERDMANN[3] durch Zahlenangaben und mehrere Einzelheiten vervollständigt. Die so verbesserte Darstellungsweise haben später WERNER und BASELLI[4] unwesentlich modifiziert und dabei etwa dieselbe Ausbeute erhalten. Dieselbe betrug jedoch für 50 g Kobaltkarbonat nur 42.5 g. Weil

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 418—419.
[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 249 (Note).
[3] Ebendaselbst **97**, 385.
[4] *Z. anorg. Chem.* **15**, 165.

nun aber das Ammoniumsalz zu manchen Zwecken, zu welchen das Kaliumsalz sich nicht eignet, verwendbar ist, z. B. zur Darstellung von Triamminkobaltnitrit und Dinitrodiamminkobaltoxalaten, habe ich dasjenige Verfahren, welches ich schon[1] zur Bildung desselben angab, später durchgearbeitet. Es liefert aus derselben Menge Kobaltkarbonat reichlich 60 g Ammoniumdiamminnitrit, etwa 64 g Kaliumsalz entsprechend, somit 50 % mehr als das alte Verfahren, und ist aufserdem in vielen Beziehungen bequemer.

Um das Ammoniumsalz darzustellen, löst man 50 g Handelskobaltkarbonat unter Erhitzen in der eben nötigen Menge Salzsäure und füllt die filtrierte Lösung nach Abkühlen zu 250 ccm auf. Oder einfacher (und billiger): man löst 90 g krystallisiertes Handelskobaltchlorid in Wasser zu 250 ccm auf. Andererseits löst man 100 g Salmiak und 135 g krystallisiertes Natriumnitrit zusammen in 750 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 25 ccm 20 %iger Ammoniakflüssigkeit, giefst die Kobaltlösung hinein und oxydiert in etwa $1^1/_2$ Stunden mittels Durchleiten eines raschen Luftstromes. Die filtrierte Flüssigkeit wird dann wenigstens 5 Tage in offener Schale in den Zug gestellt. Man dekantiert jetzt die Lösung von den in reichlicher Menge abgeschiedenen Krystallen, bringt die letzteren auf ein Nutschfiltrum, befreit sie vor der Saugpumpe von der Mutterlauge und wäscht sie, ebenfalls unter Saugen, 2 mal mit Eiswasser und 1 mal mit einer gesättigten Lösung des reinen Salzes. Die Krystalle sind dann fast chlorfrei. Die Mutterlauge, mit der Waschflüssigkeit gemengt, liefert nach mehrtägigem Stehen im Zug eine neue Portion Krystalle, die wie oben behandelt werden. Die vereinigten Krystalle werden auf dem Nutschfiltrum mit lauwarmem Wasser (etwa 45°) behandelt, bis das Filtrat mit Silbernitrat nur noch schwache Reaktion auf Diamminnitrit (gelben Niederschlag) zeigt. Die dunkelbraune Lösung wird am besten an einem warmen Ort dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Aus der Mutterlauge noch mehr Krystalle zu gewinnen lohnt sich kaum, es sei denn, dafs man mit weit gröfseren Mengen arbeitet. Aber auch in diesem Falle setzt die grofse Kochsalzmenge der Mutterlauge bald eine Grenze für die Bildung von Krystallen des Ammoniumsalzes.[2] Auf dem

---

[1] *Journ. pr. Chem.* 7, 304.

[2] Dafs jedoch das Kobalt in der Mutterlauge hauptsächlich als Diamminnitrit vorhanden ist, davon habe ich mich überzeugt, indem ich den gröfsten Teil des Kochsalzes durch viel Alkohol abschied und das Filtrat verdunsten

Filtrum, auf dem die rohen Krystalle in lauwarmem Wasser gelöst wurden, bleibt ein Gemenge von Triamminkobaltnitrit und Croceokobaltdiamminkobaltnitrit, aus welchem das erstere (gröfsere, braune Krystalle) durch Schlämmen von dem letzteren (gelbes Pulver) leicht getrennt und durch Umkrystallisation aus heifsem, essigsaurem Wasser gereinigt werden kann. Doch lohnt die Ausbeute (etwa 4 g) die Mühe kaum, wenn man nicht mit gröfseren Mengen arbeitet. Das ist aber sehr wohl thunlich. Herr Kand. L. JACOBSEN hat nach meiner Anweisung nach obigem Verfahren mehr als ein halbes Kilo Ammoniumdiamminnitrit dargestellt.

Die 1%ige Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes:

Silbernitrat fällt sogleich, jedoch nicht ganz vollständig, das Silbersalz als gelben, pulverigen Niederschlag, bei 150maliger Vergröfserung eben erkennbar krystallinisch. Aus einer verdünnteren Lösung (1:200) zeigt der Niederschlag unter dem Mikroskop kleine, undeutliche Nadeln. Bei der Verdünnung 1:300 erscheint der Niederschlag erst nach einem Augenblick, ist schon vor dem blofsen Auge deutlich krystallinisch und zeigt unter dem Mikroskop ähnliche Formen, wie sie ERDMANN beschrieb. Bei der Verdünnung 1:400 zeigen die Nadeln sich unter dem Mikroskop länger, unter geraden Winkeln verwachsen, ein Gerippe quadratischer Tafeln bildend. Bei der Verdünnung 1:500 erscheint beim Stehen ein prächtig glänzender Niederschlag, unter dem Mikroskop ausschliefslich aus achtseitigen oder quadratischen Tafeln, die letzteren bisweilen mit eingebogenen Seiten, bestehend.

Thalliumsulfat erzeugt nach einigem Stehen eine unvollständige, ziemlich grofskrystallinische braune Fällung, die unter dem Mikroskop rhombische Tafeln zeigt.

Cäsiumchlorid fällt erst nach längerem Stehen, Rubidiumchlorid beim Reiben sogleich. Beide Niederschläge ähneln unter dem Mikroskop vollständig dem Ammonium- und dem Kaliumsalze.

Cinchoninsulfat (1:60) liefert beim Stehen einen reichlichen voluminösen Niederschlag von gelben, glänzenden Nadeln, unter dem Mikroskop zeigen dieselben sich lang, flach und durch ein flaches Doma beendigt.

liefs. Es bildeten sich so auch bei wiederholter Entfernung des Kochsalzes noch immer braune Krystalle, welche jedoch nur in Gestalt des schwerlöslichen Kalium-Diamminkobaltnitrits rein erhalten werden konnten.

Kaliumsalz.

Darstellung aus dem Ammoniumsalz s. *Z. anorg. Chem.* 7, 304 unten.

Silbersalz. Wird in sehr schöner Gestalt (vergl. oben) aus einer Lösung von 2 g des Ammoniumsalzes in 1 l kaltem Wasser durch überschüssiges Silbernitrat abgeschieden. Ausbeute 2.15 g (Rechn. 2.61).

Dinitrodiamminkobaltoxalate.

Ammoniumsalz. Als Reagentien sind besonders Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat und Silbernitrat zum Identifizieren zu verwenden.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 11, 440. Reaktionen ebendas. S. 442 f.

Dinitrodiamminkobalt-Dinitrodiamminkobaltoxalat.

Ebendaselbst S. 451.

Komplexe Kobaltammoniaksalze.

Anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsalze.

Darstellung und Reaktionen s. *Z. anorg. Chem.* 16, 187 ff.[1]

Anhydrooxypentamminkobaltnitrat.

Darstellung s. *Z. anorg. Chem.* 5, 185 f.

[1] Diese Darstellungsweise, eine ganze Druckseite der Zeitschrift einnehmend, hat Herr Albert Mylius (*Z. anorg. Chem.* 16, 252) fast wörtlich wiedergegeben, dabei aber vergessen, meine Arbeit zu citieren.

Kopenhagen, Laborat. der polytechn. Lehranstalt, 22. April 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1898.

Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen.

Von

A. Sabanejeff.

I. Die Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze.

Bekanntlich wird die Isomerie unter den anorganischen Verbindungen ziemlich selten beobachtet, und oft steht noch die Frage offen, ob wir es mit Polymeren oder Isomeren im genauen Sinne zu thun haben. Durch Vermittelung der physisch-chemischen Methode der Naturforschung können einige wenige Isomere als gründlich definiert angesehen werden, und unter diesen stehen auf dem ersten Plan die Metallammoniaksalze deren Äquimolekulargewicht auf Grund der kryoskopischen Untersuchungen, und der Prüfung von elektrischer Leitfähigkeit nachgewiesen war. Diese Arbeit hauptsächlich von A. Werner[1] ausgeführt, bezieht sich auf die Kobalt- und Platinammoniakverbindungen der Form MR_6 und MR_4, in deren Anzahl einige Glieder auch Kohlenstoffradikale enthalten. Doch stehen diese Isomere mit den herrschenden Begriffen der atomistischen Theorie der Elemente nicht in befriedigender Übereinstimmung und ihre Beziehungen zu einander können am einfachsten mittels der Vorstellungen einer Stereoisomerie leicht und augenscheinlich erklärt werden.

Unter den zahlreichen Salzen der Metaphosphorsäure, den Untersuchungen von G. Tammann[2] zufolge, finden sich aufser vielen Polymeren auch einige Isomere (Metamere). Es gelang, zwei lösliche Hexametaphosphorsalze zu definieren, welche ihren Eigenschaften nach von einander sehr verschieden sind und deren Isomerie mittels

[1] A. Werner, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 35 und **14**, 506.

[2] G. Tammann, *Journ. pr. Chem.* [2] **45**, 417 und *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 122.

der Gesetze der Elektrolyse bewiesen werden kann: denn das Alkalimetall tritt in dem einen Salze gänzlich in Gestalt des positiven Ions auf, im anderen nur zum Teil, und sein Rest erscheint negativ. Läfst man andere zweifelhafte Fälle von Isomerie bei Seite,[1] so kann man bis auf die letzte Zeit behaupten, dafs unter den anorganischen Verbindungen keine gut definierte Strukturisomere bekannt sind, die doch so gut erklärt und so oft unter den organischen Verbindungen beobachtet waren.

Im Jahre 1895 hat J. Thiele[2] aus dem Nitrourethan ein der untersalpetrigen Säure isomeres Nitramin NH_2NO_2 erhalten, doch wie eine unlängst erschienene Arbeit von A. Hantzsch[3] bewies, zeigen die Eigenschaften dieser beiden Substanzen eher ein Stereo-, als eine Strukturisomerie. „Die Existenz von scharf gesonderten Isomeren von verschiedener Atomverkettung", schreibt A. Hantzsch, „ist bei anorganischen Molekülen bezw. im anorganischen Teile organischer Moleküle noch niemals sicher nachgewiesen worden", und weiter: „Angesichts aller dieser Thatsachen gewinnt wohl die von mir bereits geäufserte Ansicht sehr an Wahrscheinlichkeit: dafs die Strukturisomerie nur eine spezielle, gerade für die Kohlenstoffverbindungen typische (vielleicht sogar auf sie beschränkte) Art der Isomerie sei, dafs dagegen die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente normale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstellen werde."

Die vorliegende Arbeit war übernommen, um näher nachzuprüfen, ob es vielleicht möglich wäre, irgend welche Strukturisomere unter den anorganischen Verbindungen zu erhalten. Um diese Frage zu lösen, scheinen mehrere Wege vorhanden zu sein; der, welchen wir in dieser Arbeit angewendet haben, liefert vollständig befriedigende Resultate. Zur Erörterung der Frage war es wünschenswert: 1) Scharf definierte Strukturisomere zu erhalten, wozu am besten die Metameren dienen könnten, da ihre Eigenschaften schon in jener Zeit befriedigend erklärt waren, wo noch keine Strukturtheorie existierte und wo man sich mit der Typentheorie begnügen mufste. 2) Die Substanzen mittels einfacher Reaktionen, ohne Mithilfe von organischen Verbindungen zu erhalten und 3) die Salze

[1] Z. B. A. Röhrig (*Journ. pr. Chem.* **37**, 200) und A. Schwicker (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 1728) geben zwei Salze, $NaKSO_3 + 2H_2O$ und $NaKSO_3 + H_2O$, deren Isomerie keineswegs als bewiesen angesehen werden kann.

[2] J. Thiele, *Ann. Chem.* 288, 267.

[3] A. Hantzsch, *Ann. Chem.* **292**, 340 und **296**, 100 und 111.

entweder ohne Krystallwasser oder mit dem letzteren, aber in demselben Quantum zu erhalten. Den gestellten Bedingungen entspricht der vorgeschlagene Weg auf's vortrefflichste und ist gleichzeitig so einfach, daſs man sich wundern muſs, daſs er bis jetzt unausgearbeitet geblieben ist.

Ich spreche von der Metamerie, die zwischen Ammonium, Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen möglich ist. So muſste z. B. das salzsaure Hydroxylamin, $NH_3O.HCl$, dem Ammoniumhypochlorit, $NH_3.HClO$, isomer sein, wenn letzteres unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig wäre. Ebenso existiert kein Hydroxylaminnitrit, das dem Ammoniumnitrat metamer sein sollte. Hierbei könnte man noch hinzufügen, daſs auch Hydroxylaminchlorat und -jodat, welche dieselbe Zusammensetzung wie Ammoniumperchlorat und -periodat haben, nicht erhalten werden konnten. Bei allen Versuchen, das Hydroxylaminjodat aus dem Baryumjodat und Hydroxylaminsulfat zu erhalten, geht eine Reduktion unter Abscheidung von Jod schon bei 0° vor sich. Alle angegebenen Thatsachen beweisen augenscheinlich die Stabilität nur einer Form der beiden Isomeren und sprechen gegen die Tauglichkeit des vorgeschlagenen Weges, was auch wahrscheinlich der Grund dazu war, daſs er bis auf die letzte Zeit auſser Acht gelassen wurde. Doch ist es im Grunde genommen bei weitem nicht für alle Fälle richtig. So ist z. B. das Hydroxylaminthiosulfat, welches dem Ammoniumpyrosulfit $(NH_4)_2S_2O_5$ isomer ist, in der Wasserlösung existenzfähig. Man erhält es durch die Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf das Baryumthiosulfat. Es zeigt alle Reaktionen von Hydroxylamin und Thioschwefelsäure, zerfällt aber beim Konzentrieren in Schwefel und einige Nebenprodukte. Bei weiteren Untersuchungen zeigte es sich, daſs noch viele andere stabile und mehr zur Beobachtung geeignete Isomere dieser Art existieren. Eine Reihe derartiger gut definierter Verbindungen ist im folgendem angegeben:

1.	Hydroxylaminhypophosphit . . .	$NH_3O.H_3PO_2$.*
	Saures Ammoniumphosphit . . .	$NH_3H_3PO_3$.
2.	Hydroxylamindithionat	$(NH_3O)_2H_2S_2O_6$.*
	Ammoniumpersulfat	$(NH_3)_2H_2S_2O_8$.
3.	Hydrazinphosphit	$N_2H_4H_3PO_3$.*
	Saures Ammoniumamidophosphat	$NH_2PO(OH)_2NH_3$.†
4.	Saures Hydrazinphosphit . . .	$N_2H_4(H_3PO_3)_2$.*
	Ammoniumsubphosphat	$(NH_3)_2H_4P_2O_6$.
5.	Hydrazinphosphat	$N_2H_4H_3PO_4$.*
	Hydroxylaminamidophosphat . .	$NH_2PO(OH)_2NH_3O$.†

6.	Saures Hydrazinphosphat . . .	$N_2H_4(H_3PO_4)_2$.*
	Hydroxylaminsubphosphat . . .	$(NH_3O)_2H_4P_2O_6$.*
7.	Hydrazinsubphosphat	$N_2H_4H_4P_2O_6$.*
	Ammoniumdimetaphosphat . . .	$(NH_3HPO_3)_2$.
8.	Ammoniumoxyamidosulfonat . .	$NH(OH)SO_3H.NH_3$.†
	Hydroxylaminamidosulfonat . .	$NH_2SO_3H.NH_3O$.*
	Hydrazinsulfat	$N_2H_4H_2SO_4$.

Die mit einem Kreuz (†) bezeichneten Salze waren bis jetzt unbekannt, die mit einem Stern (*) — waren kurz beschrieben und nicht analysiert. Alle die angegebenen Salze sind stabil, können beliebig aufbewahrt werden, aufser dem Ammoniumoxyamidosulfonat und Hydroxylaminamidophosphat, welche mit der Zeit eine Zersetzung erleiden.

Auf solche Weise mufs die Frage über die Existenz von Strukturisomerie unter den anorganischen Verbindungen von Grund aus als gelöst angesehen werden. Dieselben existieren unzweifelhaft und blieben bis auf die letzte Zeit nur deswegen unbekannt, weil im Vergleich mit Kohlenstoffverbindungen, die Verbindungen aller anderen Elemente keine so grofse Mannigfaltigkeit zeigen. Mit den Fortschritten der Chemie der Elemente werden auch andere verschiedenartige isomere Verbindungen zum Vorschein kommen, und die Zahl der Isomeren überhaupt und der Strukturisomeren insbesondere wird immer weiter und weiter wachsen. Die in letzter Zeit gemachten Erfindungen in der Chemie des Stickstoffes und besonders das Erhalten des Hydroxylamins und Hydrazins erlaubten mir unzweifelhaft zu beweisen, dafs die Strukturisomerie auch den anorganischen Verbindungen eigen ist.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung und die Untersuchung der oben angegebenen Salze ist im Moskauer Universitätslaboratorium für anorganische Chemie unter Mithilfe der Herren A. Ousoff, E. Dengin und anderer Praktikanten ausgeführt worden.

1. Das Hydroxylaminhypophosphit, $NH_3OH_3PO_2$, wird aus dem Baryumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat erhalten. Um dasselbe in reinem Zustande zu bekommen, mufs man einige Vorsichtsmafsregeln beobachten, da das Salz in wässeriger Lösung leicht an der Luft oxydiert wird, weswegen die ganze Operation in der Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt werden soll. Die auf solche

Weise erhaltene wässerige Lösung zeigt alle Reaktionen des Hydroxylamins und der hypophosphorigen Säure, kann aber keineswegs auf einem Wasserbade eingedampft werden, da sogleich Zersetzung stattfindet. Bei der allmähligen Verdampfung ohne Temperatursteigerung scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser leicht lösen; bei der Erhitzung auf ca. 60° zersetzen sie sich zum Teil und bei ca. 92° schmelzen sie zu einer undurchsichtigen Masse, welche bei höherer Temperatur explodiert.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0.3990 g Substanz gaben 0.4440 g $Mg_2P_2O_7$ = 30.95 % P.
2. 0.3125 g „ „ 0.3494 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.10 % P.
3. 0.3513 g Substanz gaben 45.8 ccm Stickstoff bei 23° und 747 mm Druck = 14.43 % N.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $NH_3OH_3PO_2$:
P	30.95	31.10	—	31.31
N	—	—	14.43	14.17

Die Stickstoffbestimmung war nach Verlauf von einem Jahr aus derselben Portion gemacht, welche auch zur Phosphorbestimmung diente. Die Substanz erleidet, wie ersichtlich, keine Veränderung mit der Zeit.

Das saure Ammoniumphosphit, $NH_3H_3PO_3$, wurde im Jahre 1887 von AMAT[1] mittels Neutralisation der phosphorigen Säure mit Ammoniak erhalten; als Indikator diente hierbei Methylorange. Das Salz scheidet sich beim Verdampfen in Krystallen des monoklinen Systems aus. Dieselben wurden von DUFET[2] gründlich untersucht, bleiben unverändert bei ca. 100°, schmelzen bei ca. 120°, wobei eine teilweise Zersetzung erfolgt. Die kryoskopische Untersuchung dieser Salze erwies folgende Resultate:

$NH_3OH_3PO_2$:			$NH_3H_3PO_3$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
1.1826	0.47	2.07	1.0220	0.365	1.89
2.1655	0.78	1.88	2.0849	0.725	1.82
3.2242	1.09	1.77	3.1165	1.075	1.81

c bezeichnet die Konzentration, d. h. das Quantum des Salzes pro 100 g Wasser, *t* die Temperaturerniedrigung, *i* den Quotient.

[1] AMAT, *Compt. rend.* **105**, 809.
[2] DUFET, *Bull. de Min.* **14**, 206.

Die beiden Salze unterscheiden sich scharf nach ihren Reaktionen. Das erste zeigt alle Reaktionen des Hydroxylamins und der hypophosphorigen Säure, das zweite des Ammoniaks und der phosphorigen Säure. Das erste reduziert z. B. schon in der Kälte die Alkalikupferlösung und giebt keinen Niederschlag mit Baryumchlorid, das zweite reduziert nicht die Kupferlösung bei denselben Bedingungen und bildet Niederschläge mit $BaCl_2$.

2. Das Hydroxylamindithionat, $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$, ist aus Baryumdithionat und Hydroxylaminsulfat erhalten worden. Beim Verdampfen der Lösung ohne Temperaturerhöhung bleibt eine krystallinische Masse zurück, doch können zuweilen auch grofse Krystalle erhalten werden, welche dem Anscheine nach den Krystallen des Ammoniumnitrats ähnlich sind. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade zersetzt sich teilweise das Salz, bei ca. 120° erfolgt eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und als Rückstand bleibt Hydroxylaminsulfat.

1. 0.3481 g Substanz gaben 0.7100 g $BaSO_4$ = 28.04 % S.
2. 0.3756 g „ „ 0.7684 g $BaSO_4$ = 28.09 % S.
3. 0.3024 g Substanz gaben 32.6 ccm Stickstoff bei 19° und 756 mm Druck = 12.33 % N.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$:
S	28.04	28.09	—	28.09
N	—	—	12.33	12.30

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

c	*t*	*i*
0.939	0.22	2.95
4.434	0.89	2.52
6.674	1.30	2.45

Folglich ist *i* für schwache Lösungen ungefähr 3 und die Molekularformel auf Grund der kryoskopischen Beobachtungen ist, wie man auch erwarten sollte:

$$\frac{(NH_3O)_2H_2S_2O_6}{3}.$$

Ammoniumpersulfat, $(NH_3)_2H_2S_2O_8$. Die Persulfate waren bekanntlich von Marschall[1] erhalten und von Berthelot,[2] Löwen-

[1] Marschall, *Journ. Chem. Soc.* **59**, 711.
[2] Berthelot, *Compt. rend.* **114**, 875.

HERZ,[1] BREDIG[2] und anderen näher untersucht worden. Ihre Molekularformel war mittels der Bestimmungen der elektrischen Leitung und Temperaturerniedrigung des Kaliumsalzes aufgestellt worden, und in diesem Punkte geben auch alle anderen Salze keinen Zweifel.

Dieses zweite Paar von Isomeren unterscheidet sich von einander, ihren Reaktionen nach, viel schärfer als das erste. Das Hydroxylamindithionat hat scharfe reduzierende Eigenschaften, das Ammoniumpersulfat besitzt starke oxydierende Eigenschaften. Bemerkenswert ist es, dafs beide Salze bei derselben Temperatur von 120° in Zersetzung geraten.

3. Hydrazinphosphit, $N_2H_4H_3PO_3$, ist aus Baryumphosphit und Hydrazinsulfat oder durch Neutralisation der Säure mittels Hydrazinsulfat erhalten worden. Nach der Verdampfung erhält man eine krystallinische Masse, welche in Wasser sehr löslich, sich als hygroskopisch erweist und bei ca. 36° schmilzt.

1. 0.2527 g aus Baryumphosphit erhaltener Substanz ergaben 0.2446 g $Mg_2P_2O_7$ = 26.95 % P.

2. 0.2598 g mittels Neutralisation erhaltener Substanz ergaben 0.2550 g $Mg_2P_2O_7$ = 27.31 % P.

3. 0.1387 g Substanz brauchten zur Oxydation in Alkalilösung 48.3 ccm $KMnO_4$ (7.865 g pro 1 Liter), folglich sind zur Oxydation von Hydrazin 32.2 ccm $KMnO_4$ nötig = 24.27 % N.

In diesem und anderen Fällen beim Bestimmen des Hydrazins in phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen wurde die Oxydation in den Alkalilösungen von Kaliumhydroxyd bei Erhitzung auf 60° ausgeführt und der Überschufs an $KMnO_4$ mittels der Lösung von As_2O_3 titriert.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $N_2H_4H_3PO_3$:
P	26.95	27.31	—	27.18
N	—	—	24.27	24.60

Saures Ammoniumamidophosphat, $NH_2PO(OH)_2NH_3$, beschrieben von STOKES,[3] obwohl auch nicht analysiert. Die Darstellung ist sehr umständlich. Mittels Erwärmen von Phosphoroxychlorid mit Phenol erhält man erstens den Äther $NH_2PO(OC_6H_5)_2$, sondert denselben von anderen flüssigen Produkten der Reaktion und krystallisiert aus Alkohol oder Chloroform. Sodann erhält man aus

[1] LÖWENHERZ, *Chem. Ztg.* **16**, 858.

[2] G. BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 230.

[3] STOKES, *Amer. Chem. Soc.* **15**, 205.

dem Äther mittels einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd ein saures unbeständiges Kaliumsalz, welches man mittels Silbernitrat in ein saures Silbersalz überführt. Dieses Salz wird mittels Schwefelammonium in das saure Ammoniumamidophosphat verwandelt. Dies ist ein krystallinisches, stabiles Pulver, welches sich bei ca. 120°, ohne zu schmelzen, zersetzt, wobei der Rest erst bei ungefähr 305° schmilzt.

1. 0.4157 g Substanz gaben 0.4011 g $Mg_2P_2O_7$ = 26.85 % P.
2. 0.3827 g „ „ 0.3697 g $Mg_2P_2O_7$ = 26.88 % P.
3. 0.1811 g „ „ 39 ccm Stickstoff bei 22° und 763 mm Druck = 24.49 % N.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $NH_2PO(OH)_2NH_3$:
P	26.85	26.88	—	27.18
N	—	—	24.49	24.60

Die kryoskopische Beobachtungen ergaben:

$N_2H_4H_3PO_3$:			$NH_2PO(OH)_2NH_3$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
1.090	0.339	1.88	1.034	0.349	2.04
2.034	0.609	1.81	2.086	0.610	1.76
3.022	0.883	1.76	3.065	0.863	1.70

4. Saures Hydrazinphosphit, $N_2H_4(H_3PO_3)_2$, wird aus dem sauren Baryumphosphit und Hydrazinsulfat oder mittels Neutralisation der freien Säure mittels Hydrazinhydrat erhalten; als Indikator diente hierbei Methylorange. Dieses Salz ist etwas weniger löslich als das neutrale, krystallisiert gut und schmilzt ohne Zersetzung bei 82°.

1. 0.2601 g Substanz aus $Ba(H_2PO_3)_2$ gaben 0.2939 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.47 % P.
2. 0.2797 g „ „ „ „ 0.3166 g „ = 31.51 % P.
3. 0.3045 g Substanz, mittels Neutralisation erhalten, gaben 0.3441 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.47 % P.
4. 0.3616 g Substanz, mittels Neutralisation erhalten, gaben 0.4098 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.56 % P.
5. 0.2328 g Substanz fordern zur Oxydation 62.2 ccm $KMnO_4$ (7.865 g pro 1 Liter), jedoch sind zur Oxydation von Hydrazin 31.1 ccm nötig, was 13.97 % N korrespondiert.
6. 0.2185 g fordern zur Oxydation 58.74 ccm Chamäleon, was 14.05 % N entspricht.

	Gefunden:						Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	für $N_2H_4(H_3PO_3)_2$:
P	31.47	31.51	31.47	31.56	—	—	31.61
N	—	—	—	—	13.97	14.05	14.31

Ammoniumsubphosphat, $(NH_3)_2H_4P_2O_6$, nach SALZER,[1] mittels Neutralisation der Subphosphorsäure mit Hydrazinhydrat gegen Methylorange oder aus dem entsprechendem Barytsalz erhalten, krystallisiert gut, schmilzt bei 170°.

0.2917 g Substanz gaben 0.3299 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.47 % P, berechnet für $(NH_3)_2H_4P_2O_6$ = 31.61 %.

Die kryoskopische Beobachtungen ergaben:

$N_2H_4(H_3PO_3)_2$:			$(NH_3)_2H_4P_2O_6$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
1.049	0.350	3.45	1.064	0.310	3.09
2.050	0.640	3.24	2.018	0.490	2.52
3.231	0.942	3.02	3.204	0.725	2.35

5. Hydrazinphosphat, $N_2H_4H_3PO_4$, wird aus $BaHPO_4$ und Hydrazinsulfat erhalten, oder aus der Phosphorsäure mittels Neutralisation mit Hydrazinhydrat gegen Methylorange. Das Salz ist sehr hygroskopisch, löst sich sehr stark in Wasser und schmilzt ohne Zersetzung bei ca. 82°.

1. 0.3377 g Substanz gaben 0.2853 g $Mg_2P_2O_7$ = 23.51 % P.
2. 0.3840 g „ „ 0.3274 g $Mg_2P_2O_7$ = 23.72 % P.
3. 0.1198 g fordern zur Oxydation 24.5 ccm Chameleon (7.801 g pro 1 Liter) = 21.21 % N.
4. 0.1173 g fordern 24.1 ccm derselben Lösung = 21.31 % N.

	Gefunden:				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	für $N_2H_4H_3PO_4$:
P	23.51	23.72	—	—	23.83
N	—	—	21.21	21.31	21.58

Hydroxylaminamidophosphat, $NH_2PO(OH)_2NH_3O$, ist von STOKES[2] mittels Wirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die konz. Lösung von saurem Kaliumamidophosphat erhalten worden; ist ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich in Wasser sehr wenig löst. Bei ca. 95° zersetzt sich das trockene Salz unter Entwickelung von Gasen und verändert sich leicht beim Aufbewahren. Wurde bis jetzt nicht analysiert.

1. 0.4026 g Substanz gaben 0.3359 g $Mg_2P_2O_7$ = 23.24 % P.
2. 0.3536 g „ „ 0.3011 g „ = 23.69 % P.
3. 0.4010 g „ „ 0.3381 g „ = 23.46 % P.

[1] SALZER, *Ann. Chem.* **193**, 32 und **211**, 30.
[2] STOKES, *Amer. Chem. Soc.* **15**, 206.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $NH_2PO(OH)_2NH_3O$.
P	23.24	23.69	23.46	23.83

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

$N_2H_4H_3PO_4$:			$NH_2PO(OH)_2NH_3O$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
0.9852	0.270	1.88	0.257	0 093	2.55
1.9969	0.505	1.74	0.500	0.163	2.23
3.0009	0.730	1.67			

6. **Saures Hydrazinphosphat**, $N_2H_4(H_3PO_4)_2$, ist aus dem sauren Salze $Ba(H_2PO_4)_2$ und Hydrazinsulfat oder aus Hydrazinhydrat erhalten worden, wobei man die Phosphorsäure auf zwei gleiche Portionen teilt, die eine mit Hydrazinhydrat gegen Methylorange als Indikator neutralisiert, und die zweite darauf hinzufügt. Dieses Salz ist weniger löslich als $N_2H_4H_3PO_4$ und krystallisiert sehr gut.

1. 0.4735 g Substanz gaben 0.4624 g $Mg_2P_2O_7$ = 27.16 % P.
2. 0.4833 g „ „ 0.4740 g „ = 27.12 % P.
3. 0.2232 g Substanz fordern zur Oxydation in einer Alkalilösung 26.04 ccm $KMnO_4$ (7.801 g pro 1 Liter) = 12.10 % N.
4. 0.2524 g Substanz fordern zur Oxydation 29.65 ccm derselben Lösung = 12.18 % N.

	Gefunden:				Berechnet
	1.	2.	3.	4.	für $N_2H_4(H_3PO_4)_2$
P	27.16	27.12	—	—	27.19
N	—	—	12.10	12.18	12.31

Hydroxylaminsubphosphat, $(NH_3O)_2H_4P_2O_6$, ist aus dem Baryumsubphosphat $BaH_2P_2O_6$ und Hydroxylaminsulfat erhalten worden, löst sich leicht im Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 139°.

1. 0.3104 g Substanz gaben 0.3000 g $Mg_2P_2O_7$ = 26.90 % P.
2. 0.3422 g „ „ 0.3306 g „ = 26.88 % P.
3. 0.4125 g „ „ 44.9 ccm Stickstoff bei 22° und 751 mm Druck = 12.18 % N.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $(NH_3O)_2H_4P_2O_6$:
P	26.90	26.88	—	27.19
N	—	—	12.18	12.31

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

$N_2H_4(H_3PO_4)_2$:			$(NH_3O)_2H_4P_2O_6$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
1.003	0.27	3.24	1.029	0.225	2.64
2.002	0.48	2.88	2.020	0.382	2.28
3.004	0.69	2.76	2.990	0.513	2.07

7. Hydrazinsubphosphat, $N_2H_4H_4P_2O_6$, wird aus der Subphosphorsäure und Hydrazinhydrat erhalten, wobei man die Säure auf zwei gleiche Portionen teilt, die eine mit Hydrazinhydrat gegen Methylorange als Indikator neutralisiert und die zweite Portion darauf hinzufügt. Die Krystalle sind wenig löslich (in 100 Teilen Wasser ca. 1.5 Teil bei gewöhnlicher Temperatur), sie schmelzen bei 152°.

1. 0.3732 g Substanz gaben 0.4211 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.62 % P.
2. 0.3003 g „ „ 0.3418 g „ = 31.67 % P.
3. 0.3347 g „ „ 43.3 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck = 14.57 % N.

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für $N_2H_4H_4P_2O_6$:
P	31.62	31.67	—	31.95
N	—	—	14.75	14.47

Ammoniumdimetaphosphat, $(NH_4PO_3)_2$. Die verschiedenen Metaphosphorsalze waren bekanntlich der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, unter welchen die wichtigsten von Fleitmann und Henneberg[1] und in der letzten Zeit von G. Tammann[2] ausgeführt worden sind. Auf Grund der kryoskopischen Untersuchungen und der elektrischen Leitfähigkeit hat Tammann gezeigt, dafs die Trimetaphosphate von Fleitmann und Henneberg sich als Dimetaphosphate erwiesen.

Das Ammoniumdimetaphosphat war von Lindboom[3] erhalten und analysiert. Zur Bereitung desselben schmilzt man Mononatriumorthophosphat zusammen und läfst es langsam erkalten; das erhaltene Dimetaphosphorsalz reinigt man mittels Krystallisation ohne Erwärmen, überführt darauf das Natriumsalz in das entsprechende Baryumsalz und bereitet aus dem letzteren, mittels Ammoniumsulfat, das Ammoniumdimetaphosphat.

1. 0.4265 g Substanz gaben 0.4879 g $Mg_2P_2O_7$ = 31.83 % P.
2. 0.4730 g „ „ 0.5379 g „ = 31.63 % P.
3. Die Ammoniakbestimmung mittels Titrierung ergab 17.31 % NH_3.

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für $(NH_4PO_3)_2$:
P	31.82	31.63	—	31.95
NH_3	—	—	17.31	17.58

[1] Fleitmann und Henneberg, *Ann. Chem.* 72, 236.
[2] G. Tammann, *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 417 und *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 122.
[3] Lindboom, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 122 Ref.

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

$N_2H_4H_4P_2O_6$:			$(NH_4PO_4)_2$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
0.285	0.08	2.88	0.399	0.120	3.08
0.853	0.19	2.29	0.671	0.671	2.56
			1.024	0.245	2.46

8. Ammoniumoxyamidosulfonat, $NH(OH)SO_3HNH_3$, war von FREMY[1] unter dem Namen von Sulfazidinammonium beschrieben aber nicht analysiert worden. Die nach RASCHIG[2] dargestellte Kaliumoxyamidosulfonatlösung wurde einige Minuten bis zur stark sauren Reaktion gekocht, dann mit einen Überschuſs von Baryumchloridlösung bearbeitet, abfiltriert und zum Filtrat Barytwasser zugesetzt. Sodann erhält man einen krystallinischen Niederschlag von wenig löslichem Baryumsalz der Oxyamidosulfonsäure, welcher mit Wasser gewaschen und mit Ammoniumsulfat bearbeitet werden soll. Beim Verdampfen der Lösung ohne Erwärmen erhält man eine krystallinische Masse des Salzes, welche im Laufe der Zeit in Zersetzung geriet.

1. 0.3798 g Substanz gaben 0.6848 g $BaSO_4$ = 24.73 % S.
2. 0.3728 g „ „ 0.6700 g „ = 24.67 % S.

	Gefunden:		Berechnet
	1.	2.	für $NH(OH)SO_3HNH_3$:
S	24.73	24.67	24.71 %

Hydroxylaminamidosulfonat, $NH_2SO_3HNH_3O$. Die Amidosulfonsäure wurde nach RASCHIG[3] nach der Gleichung $NH_3OHCl + SO_2 = NH_2SO_3H + HCl$ erhalten, darauf in das Baryumsalz überführt und mit Hydroxylaminsulfat bearbeitet. Dieses Salz kann auch aus der Hydroxylaminlösung in Methylakohol mittels Durchleiten von Schwefligsäureanhydrid, aber nicht im Überschuſs, erhalten werden. Die wässerige Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, das trockne Salz aber kann beliebige Zeit ohne Zerfall aufbewahrt werden.

1. 0.3571 g Substanz gaben 0.6319 g $BaSO_4$ = 24.27 % S.
2. 0.4012 g „ „ 0.7158 g „ = 24.50 % S.
3. 0.2233 g „ „ 42.7 ccm Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck = 21.55 % N.

[1] FREMY, *Ann. Chem.* **56**, 315.
[2] RASCHIG, *Ann. Chem.* **241**, 187; auch CLAUS, *Ann. Chem.* **158**, 86.
[3] l. c.

	Gefunden:			Berechnet
	1.	2.	3.	für $NH_2SO_3HNH_2O$:
S	22.27	22.50	—	24.71
N	—	—	21.55	21.57

Die kryoskopischen Beobachtungen ergaben:

$NH(OH)SO_3HNH_3$:			$NH_2SO_3HNH_2O$:		
c	*t*	*i*	*c*	*t*	*i*
0.999	0.30	2.06	1.012	0.28	1.90
2.010	0.50	1.88	2.002	0.53	1.82
3.018	0.755	1.72	2.988	0.78	1.79

Dem beschriebenen Salze ist auch das Hydrazinsulfat $N_2H_4H_2SO_4$ isomer. Die Untersuchungen von Curtius und Schulz[1] zeigten, daſs die Molekularformel dieses Salzes auf Grund der kryoskopischen Forschungen ihrer Wasserlösungen

$$\frac{N_2H_4H_2SO_4}{2}$$

sein soll. Dieser Fall der von uns beschriebenen Isomerie hat insofern ein Interesse, weil hier drei Isomere konstatiert wurden, aus denen das erste das Ammonium-, das zweite das Hydroxylamin- und das dritte das Hydrazinsalz ist.

Der Versuch, die elektrische Leitung dieser Salze zu bestimmen, hatte keinen Erfolg. In der Litteratur finden sich auch keine Beschreibungen derselben für die Salze von Hydroxylamin und Hydrazin. Zwar hat Ostwald[2] im Jahre 1891 angezeigt, daſs in seinem Laboratorium die physikochemischen Untersuchungen der Hydrazinsalze vorgenommen werden, doch bleibt ihre elektrische Leitfähigkeit bis auf die letzte Zeit unbestimmt.[3] Als Erklärung dafür kann die Thatsache dienen, daſs die Hydroxylamin- und besonders die Hydrazinsalze unter Wirkung von Platin und besonders von Platinschwarz in Zersetzung unter Absonderung von Gasen geraten.

Bei dieser Arbeit konnten gewiſs nicht alle projektierte Isomere erhalten werden; auf solche Weise wurden viele andere Mineralsalze des Hydrazins und Hydroxylamins untersucht, deren Beschreibung der Gegenstand unserer nächsten Mitteilung ist. Augenscheinlich existieren auch viele isomere organische Ammonium-, Hydrazin- und

---

[1] Curtius und Schulz, *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 521.

[2] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* **7**, 93 Ref.

[3] B. Bach (*Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 241) bestimmte nur die Refraktion und thermochemische Daten des Hydrazins.

Hydroxylaminsalze, obwohl man in der Litteratur bis jetzt kein Paar derartiger Isomeren finden kann. Es wurden auch einige derartige Salze von uns erhalten und verglichen; z. B.:

1. das Hydroxylaminsalz der Ameisensäure $HCOOHNH_3O$ und das saure Ammoniumkarbonat NH_4HCO_3;

2. das Hydroxylaminsalz der Essigsäure $CH_3COOHNH_3O$ und das Ammoniumsalz der Glykolsäure $CH_2OHCOOHNH_3$;

3. das Hydrazinsalz der Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2N_2H_4$ und das Ammoniumsalz der Succinaminsäure $NH_2COC_2H_4COOHNH_3$;

4. das Hydroxylaminsalz der Benzoësäure $C_6H_5COOHNH_3O$ und das Ammoniumsalz der Salicylsäure $C_6H_5(OH)COOHNH_3$ und andere, deren Beschreibung folgt.

Moskau, Universitätslaboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1898.

Druckfehler-Berichtigung.

Seite 429, Zeile 18, statt: darf ein Überschuſs von Bleiacetat vorhanden sein, lies: — — nicht vorhanden sein.

Seite 439, Zeile 9 von unten, statt: Salpetersäure, lies: Untersalpetrige Säure.



Sachregister.

R = Referat. B = Bücherbesprechung.



U.

V.

W.

Z.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

B.

C.

D.

Y.

Z.

